

Synthese, Charakterisierung und
Materialeigenschaften
borreicher Boride und Boridcarbide
des Magnesiums und Aluminiums

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der

Universität Bayreuth

vorgelegt von

Volker Adasch

aus Weißenstadt

Bayreuth 2005

Synthese, Charakterisierung und
Materialeigenschaften
borreicher Boride und Boridcarbide
des Magnesiums und Aluminiums

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der

Universität Bayreuth

vorgelegt von

Volker Adasch

aus Weißenstadt

Bayreuth 2005

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Biologie / Chemie / Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Tag der Einreichung	29.9.2005
Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums	27.1.2006

Prüfungsausschuss

1. Gutachter	Prof. Dr. H. Hillebrecht
2. Gutachter	Prof. Dr. J. Breu
3. Prüfer	Prof. Dr. G. Platz
4. Prüfer	Prof. Dr. K. Seifert (Vorsitz)

Meinen Eltern, Ulrike und Felix gewidmet

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 2000 bis September 2005

am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I

der Universität Bayreuth

unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Harald Hillebrecht

in Kooperation mit der

DRONCO AG, Wiesenmühle 1, 95632 Wunsiedel.

Bei beiden Parteien bedanke mich sehr herzlich für die Bereitschaft, die Anfertigung dieser Arbeit zu unterstützen, für die interessante Aufgabenstellung, das entgegengebrachte Vertrauen und die immerwährende Diskussionsbereitschaft.

Weiterhin bedanke ich mich bei:

- Dr. Kai-Uwe Hess für die Initiierung dieser Arbeit im Rahmen des Forschungsprojekts „Entwicklung von verschleißfesten Schleifprodukten (B21092)“ aus dem Bereich „Neue Werkstoffe in Bayern“.
- Prof. Dr. Josef Breu für die Betreuung in den letzten Monaten.
- Dr. Falko Meyer, Dr. Johannes Etzkorn und Dr. Wolfgang Milius, die sich geduldig meinen fachlichen Fragen gewidmet haben und wertvolle Überlegungen eingebracht haben.
- Dr. Martin Ade, Dr. Sabina Hartwig, Lisa Herrmann, Dr. Barbara Hirsche, Dominikus Huttner, Brigitte Korff, Dr. Marina Krekhova, Stefan Lösel, Sonja Lutschinger, Dr. Rainer Lux, Dr. Ruslan Mariychuk, Katrin Sattler, Dr. Wolfgang Seidl, Natascha Vojteer und Christine Wirth für die angenehme Atmosphäre sowie ihre stetige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.
- Sonja Bimmler, Nana Lutz, Kristin Müller und Simone Zeuschel für die Unterstützung in allen organisatorischen Fragen.
- Beate Bojer, Detlef Krauß, Dr. Thilo Ludwig, Bernd Putz, Hubert Schulze, Dr. Marcus Schwarz, Christian Stang und Dieter Will für die Hilfe bei den praktischen Arbeiten.
- Reiner Grimm, Dietmar Heint und Otto Klein für die Unterstützung im Rahmen der präparativen Arbeiten bei der DRONCO AG sowie für die überaus große Kollegialität.
- den Mitarbeitern der Vollstädt-Diamant GmbH für die Einführung in die Analytik zur Bestimmung von Bruchfestigkeiten von Schleifkörnungen.
- meinen Freunden und allen, die mich unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung.....	1
2 Die Systeme Mg/B und Mg/B/C.....	4
3 Ergebnisse.....	9
3.1 MgB ₇	9
3.1.1 Synthese.....	9
3.1.2 Röntgenographische Untersuchung.....	10
3.1.3 EDX-Untersuchungen.....	13
3.1.4 Strukturdiskussion.....	14
3.2 MgB ₁₂	23
3.2.1 Synthese.....	23
3.2.2 Röntgenographische Untersuchung.....	24
3.2.3 EDX- und WDX-Untersuchungen.....	35
3.2.4 Strukturdiskussion.....	36
3.3 MgB ₁₇	60
3.3.1 Synthese.....	60
3.3.2 Röntgenographische Untersuchung.....	61
3.3.3 EDX- und WDX-Untersuchungen.....	66
3.3.4 Strukturdiskussion.....	68
3.4 B ₂₄ Mg ₂ C.....	84
3.4.1 Synthese.....	84
3.4.2 Röntgenographische Untersuchung.....	85
3.4.3 EDX- und WDX-Untersuchungen.....	88
3.4.4 Strukturdiskussion.....	89
3.5 B ₁₂ MgC ₂ (orthorhombisch).....	101
3.5.1 Synthese.....	101
3.5.2 Röntgenographische Untersuchung.....	102
3.5.3 EDX- und WDX-Untersuchungen.....	105
3.5.4 Strukturdiskussion.....	106

3.6 B ₁₂ MgC ₂ (monoklin).....	112
3.6.1 Synthese.....	112
3.6.2 Röntgenographische Untersuchung.....	113
3.6.3 EDX- und WDX-Untersuchungen.....	116
3.6.4 Strukturdiskussion.....	117
3.6.5 Härtemessung.....	124
3.6.6 Thermogravimetrische Untersuchungen.....	128
3.7 B ₅₀ Mg ₃ C ₈	130
3.7.1 Synthese.....	130
3.7.2 Röntgenographische Untersuchung.....	131
3.7.3 EDX- und WDX-Untersuchungen.....	135
3.7.4 Strukturdiskussion.....	136
3.8 Kritische Spannungen von B ₄₈ Al ₃ C ₂ und c-BN.....	146
3.8.1 Zielsetzung.....	146
3.8.2 Theoretische Grundlagen.....	146
3.8.3 Methode zur Bestimmung der kritischen Spannungen.....	148
3.8.4 Ergebnisse.....	151
4 Experimenteller Teil.....	157
4.1 Präparativer Teil.....	157
4.2 Untersuchungsmethoden.....	159
4.2.1 Einkristalldiffraktometrie.....	159
4.2.2 Pulverdiffraktometrie.....	159
4.2.3 Thermogravimetrie (TG).....	159
4.2.4 Härtemessung.....	159
4.2.5 Bestimmung der kritischen Spannung von Einkristallen.....	160
4.2.6 Energiedispersive Röntgenemissionsspektroskopie.....	160
4.2.7 Wellenlängendispersive Röntgenemissionsspektroskopie.....	160
4.2.8 Bildanalytik.....	162

5 Zusammenfassung und Ausblick.....	163
6 Summary and Outlook.....	171
7 Literaturverzeichnis.....	177

1 Einleitung und Zielsetzung

Das Wort „Keramik“ leitet sich von dem altgriechischen Wort „keramike“ ab, was soviel wie Töpferkunst bedeutet. Die Geschichte dieser Materialien reicht jedoch bis in die jüngere Steinzeit vor etwa 8000 Jahren zurück. Als die Nomaden allmählich sesshaft wurden, formten sie tonhaltige Mineralien zu Gefäßen, trockneten diese und brannten daraus eine poröse Keramik. Die alten Hochkulturen verwendeten Keramik erstmals in Form gebrannter Ziegel als Baumaterial. Bereits 1600 v. Chr. war den Babyloniern die Kunst des Glasierens von Ziegeln bekannt. Weitere historische Höhepunkte der Keramikultur sind attische Vasen, römisches Geschirr und chinesisches Weichporzellan. Erstmals im Jahre 1709 ist es dem Dresdner Johann Friedrich Böttger gelungen, ein Hartporzellan herzustellen, das dem chinesischen Weichporzellan in vielfältiger Weise überlegen war. Bereits 20 Jahre nach Böttgers Erfindung wurden in Meißner Manufakturen glasierte Porzellanprodukte im industriellen Maßstab hergestellt. Seit der Jahrhundertwende kamen keramische Werkstoffe zunehmend auch im technisch-industriellen Bereich zum Einsatz. Ofenauskleidungen, feuerfeste Baustoffe und Abflussrohre in der Metallerzeugung sind nur einige Anwendungsbeispiele. Der Begriff „Hochleistungskeramik“ tauchte im Gegensatz hierzu erstmals in den 60er Jahren auf. Im Unterschied zu den auf Naturprodukten basierenden traditionellen technischen Keramiken sind Hochleistungskeramiken in der Regel synthetische Werkstoffe, deren Herstellung erst im Zuge moderner technologischer Entwicklung gelingen konnte. Hochreine Oxide, Nitride, Carbide, Boride und Silicide, das heißt Verbindungen der Nichtmetalle Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff bzw. der Halbmetalle Bor und Silizium mit Metallen, stellen die Basis der Hochleistungskeramiken dar.

Ein gewisses Schattendasein bei dem Entwicklungswettlauf im Bereich der Hochleistungskeramiken führen die Boride. Dennoch haben auch mehrere Vertreter dieser Stoffklasse einen festen Platz in einigen technischen Anwendungen gefunden.

So wird beispielsweise Borcarbid aufgrund seiner hohen Härte [1] im Bereich der Verschleißtechnik (Poliermittel, Sandstrahldüsen, Mörser) speziell dann eingesetzt, wenn die entsprechenden Prozesstemperaturen niedrig sind. Als Schleifmittel in Schleifscheiben konnte sich Borcarbid nicht durchsetzen, da hier Prozesstemperaturen auftreten, die einen thermischen Abbau des Borcarbids durch Oxidation [2] hervorrufen. In der Schleifmitteltechnologie kommt daher in weiten Bereichen Korund zum Einsatz.

Ferner wirken sehr kleine Mengen von Boriden bei hochschmelzenden Übergangsmetallen, wie z.B. bei Molybdän [3] oder Wolfram [4] stark kornverkleinernd. Dadurch werden die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Verformbarkeit und Schweißbarkeit der geschmolzenen Metalle verbessert [5-8]. Gleichzeitig wird die Warmfestigkeit durch Dispersionshärtungseffekte beträchtlich erhöht. Aus diesem Grund enthalten auch viele hochschmelzende Superlegierungen [9] und Vergütungsstähle [10] sehr kleine Mengen an Bor, die in Form komplexer Boride vorliegen.

Auch lassen sich durch Boridieren von Stählen sehr harte, verschleißfeste und korrosionsbeständige Boridschichten erzeugen [11]. Die Boridüberzüge werden meist elektrolytisch [12] oder über Pulverspritzen [13] aufgebracht.

Weiterhin kommen Boride, besonders jene der Seltenenerdenmetalle, gegebenenfalls in Kombination mit Borcarbid, wegen des hohen Einfangquerschnitts des ^{10}B für Neutronen als Absorbermaterialien in Kernreaktoren in Frage [14].

Bei der Temperaturmessung von Metallschmelzen werden an die Schutzrohre für die Thermoelemente sehr große Anforderungen bezüglich Korrosionsbeständigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit gestellt. Überzüge aus ZrB_2 verhalten sich hier besonders günstig. Boride können aber auch direkt als ein Schenkel des Thermoelements benutzt werden [15], da sie Hochtemperaturhalbleiter sind, mit einem ausgeprägten thermo-elektrischen Effekt (Seebeck-Effekt) [16].

Die Boride zeichnen sich durch eine ungewöhnlich komplexe Strukturchemie aus, vor allem die borreichen Phasen mit mehr als 80 Atom% Bor. Bislang wurden mehr als 1000 binäre und ternäre Boride hergestellt und charakterisiert [17]. Sie sind über 130 verschiedenen Strukturtypen zuzuordnen. Der Grund für diese strukturelle Komplexität ist einerseits in der Tatsache zu suchen, dass das Bor nicht als klassisches Metall aufgefasst werden kann, also das Prinzip der Metallbindung hier nicht uneingeschränkt zutrifft. Andererseits besitzt Bor aber auch nicht genügend Valenzelektronen um im Sinne der Oktettregel vier kovalente Bindungen auszubilden. Entsprechend kann es seinen Elektronenbedarf nicht über kovalente Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen decken, sondern muss „Kompromisse“ bei der Bindungsbildung eingehen, was unter anderem in der Ausbildung von Mehrzentren-Bindungen zum Ausdruck kommt. Im Bereich der borreichen Boride sind meistens B_{12} -Ikosaeder oder Polyeder, die man als kondensierte B_{12} -Ikosaeder auffassen kann, das strukturbestimmende Merkmal. Lange Zeit blieb die Natur der Bindungsverhältnisse in Bor-Polyedern unklar. Erst Arbeiten von Wade [18, 19] in den 60er und 70er Jahren führten zu

einem tieferen Verständnis der Bindungssituation. Aufbauend auf Molekülorbital-Betrachtungen wurde ein Konzept entwickelt, das die Gerüststruktur von Bor-Polyedern direkt mit der Anzahl der zur Verfügung stehenden Elektronen korreliert (Wade'sche Regeln). Die Wade'schen Regeln wurden ursprünglich für Borane erarbeitet, können aber auch erfolgreich auf die Deutung der Bindungsverhältnisse in Boriden übertragen werden (Regeln von Longuet-Higgins und Roberts [20]). Danach leiden die Bor-Polyeder in borreichen Boriden in der Regel unter Elektronenmangel, der über den Einbau geringer Mengen weiterer Elemente ausgeglichen wird, wodurch die Verbindungen stabilisiert werden.

Hauptziel der Arbeit war die Etablierung reproduzierbarer Synthesewege von einkristallinen borreichen Boriden und Boridcarbiden des Magnesiums, wobei die Synthese aus den Elementen erfolgen sollte. Die Schaffung neuer Verbindungen in den Systemen Mg/B und Mg/B/C ist eine Herausforderung des synthetischen Geschicks von Chemikerinnen und Chemikern, da einerseits hohe Temperaturen für die Aktivierung des Bors benötigt werden, andererseits aber Magnesium bei hohen Temperaturen nur unter Schwierigkeiten zu handhaben (Sdp. 1100 °C [21]) und außerdem sehr reaktiv ist. Die Synthesen sollten in Hochtemperaturöfen erfolgen. Die erhaltenen Produkte sollten routinemäßig mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie phasenanalytisch untersucht werden. Eines der schwierigsten Probleme mit grundsätzlicher Bedeutung bei der chemischen Charakterisierung dieser Verbindungen ist die simultane quantitative Analytik der leichten Elemente Bor und Kohlenstoff. Dieses Problem sollte durch ergänzende Informationen aus WDX-Untersuchungen angegangen werden. Dabei war eine Präparationsmethode für die Einkristalle zu entwickeln, die reproduzierbare WDX-Ergebnisse liefert.

Weiteres Ziel der Arbeit war es, die mittlere kritische Spannung (Bruchspannung) des borreichen Borids $B_{48}Al_3C_2$ mit der des kubischen Bornitrids (c-BN) bei statischer uniaxialer Krafteinwirkung zu vergleichen. Hierbei sollte auf eine Analytik zurückgegriffen werden, die sich derzeit zur Schleifkorncharakterisierung (u. a. Korund, SiC, c-BN, Diamant) in der Schleifmittelindustrie etabliert (DiaTest-SI der Fa. Vollstädt Diamant GmbH) [22]. Mit Hilfe dieser Analytik sollte eine Strategie entwickelt werden, die den Einfluss des Kristallhabitus auf die kritische Spannung konstant setzt, so dass die kritische Spannung nur als Funktion der entsprechenden Einkristallstrukturen und -defekte anzusehen ist.

2 Die Systeme Mg/B und Mg/B/C

2.1 Das System Mg/B

Qualitative Überlegungen zur Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen für die Synthese von borreichen Magnesiumboriden aus den Elementen basierten auf einer Publikation von Liu [23]. Liu führte theoretische Berechnungen von Mg/B-Phasendiagrammen in Abhängigkeit von Temperatur und Magnesium-Dampfdruck durch. Danach steigt die thermodynamische Stabilität borreicher Magnesiumboride mit zunehmender Synthesetemperatur und mit abnehmendem Magnesium-Dampfdruck (Abbildung 2.1.1).

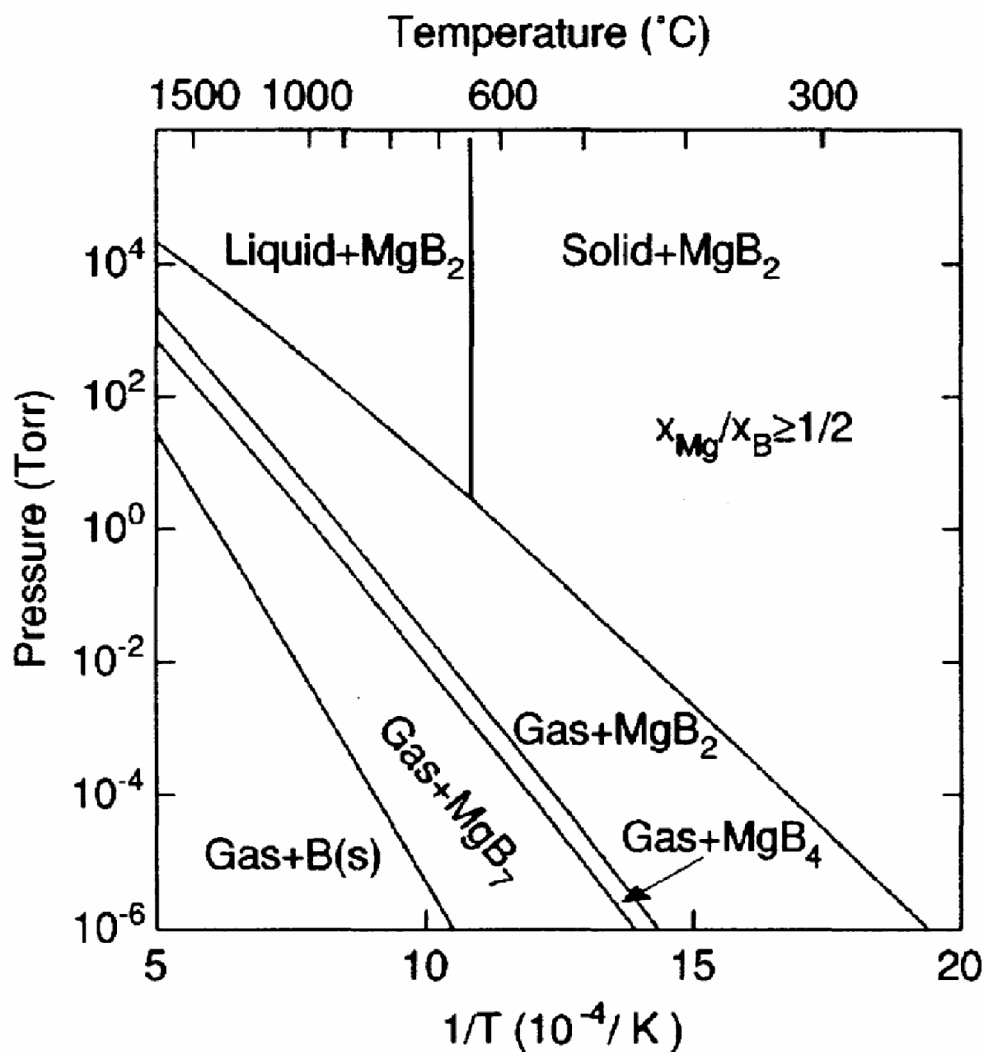


Abbildung 2.1.1:

Theoretisches Mg/B-Phasendiagramm in Abhängigkeit von Temperatur und Mg-Dampfdruck. Danach steigt die thermodynamische Stabilität borreicher Magnesiumboride mit zunehmender Synthesetemperatur und mit abnehmendem Mg-Dampfdruck.

Entsprechend des theoretischen Mg/B-Phasendiagramms (Abbildung 2.1.1) erfolgten die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen zur Synthese von borreichen Magnesiumboriden bei 1600 °C. Aufgrund des niedrigen Siedepunkts von Magnesium (Sdp. 1100 °C [21]) ist eine Synthesetemperatur von 1600 °C generell nur dann sinnvoll zu realisieren, wenn die Reaktion in einem abgeschlossenen Reaktionsgefäß stattfindet. Die Synthesen wurden daher in einem verschlossenen Tiegel aus hexagonalem Bornitrid (h-BN) durchgeführt. Der h-BN-Tiegel befand sich wiederum in einer verschlossenen Ta-Ampulle.

Im Verlauf dieser Arbeit hat sich hexagonales Bornitrid als ideales Tiegelmateriale für die Synthese von Magnesiumboriden und -boridcarbiden herausgestellt. Neben der Tatsache, dass es sehr leicht zu bearbeiten ist, verhält es sich offensichtlich „inert“ gegenüber den eingesetzten Edukten. Bezüglich des Hilfsmetalls Kupfer ist dies nicht verwunderlich, da keine Kupfernitrile bekannt sind und Kupfer außerdem eine niedrigere Affinität als Magnesium zu Bor zeigt (vgl. unten). Das Hilfsmetalle Aluminium reagiert vermutlich mit h-BN, möglicherweise aber unter Ausbildung einer Tiegel-Schutzschicht aus Al_3BC_3 [24]. Auch eine Reaktion von Magnesium mit h-BN unter Bildung von Magnesiumnitriden [17] ist denkbar. Die Tatsache, dass keine Magnesiumnitride unter den Produkten nachgewiesen wurden, kann auf deren Instabilität gegenüber anorganischen Säuren zurückgeführt werden (die Schmelzreguli wurden nach Beendigung der Reaktionen mit Säuren behandelt).

Die doppelte Wandung aus hexagonalem Bornitrid und Tantal wurde gewählt, um während der Synthesen sowohl ein Bersten der h-BN Tiegel als auch Magnesium-Verluste durch Diffusion zu vermeiden. Die Ausführung der Synthesen wäre grundsätzlich auch in verschlossenen Ta-Ampullen möglich gewesen, hier hätten sich aber vermutlich Tantalboride [17] gebildet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Synthesen anfänglich auch in geschlossenen Graphit-Tiegeln durchgeführt. Hierbei konnten jedoch nur Einkristalle von Borcarbid erhalten werden. Unter diesen Bedingungen reagiert das Tiegelmateriale Graphit offensichtlich mit dem Edukt Bor.

Um der notwendigen Synthesebedingung eines möglichst niedrigen Mg-Dampfdrucks innerhalb des Reaktionsgefäßes zu genügen, wurden die Synthesen in einer Kupferschmelze durchgeführt, da nach dem Henry'schen Gesetz [25] der Dampfdruck von Magnesium als Teil des Dreikomponentensystems Kupfer / Magnesium / Bor bei konstanter Temperatur und konstanter Magnesiumkonzentration geringer ist als der, der aus dem Zweikomponentensystem Magnesium / Bor resultiert.

Das Verfahren der Herstellung von Magnesiumboriden aus den Elementen in einer Kupferschmelze wurde bislang nur von Souptel [26] in einer Publikation von 8/2003 beschrieben. Auch Souptel führte die Synthesen in einem abgeschlossenen Reaktionsgefäß (Graphittiegel in Edelstahllampulle) durch, wobei Einkristalle der Phasen MgB_2 , MgB_4 und MgB_7 erhalten wurden. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte jedoch nicht über Einkristalldiffraktometrie, sondern nur über EDX und WDX. Die maximale Reaktionstemperatur betrug $1350\text{ }^\circ\text{C}$, mit Einkristallen von MgB_7 als Produkt. Offensichtlich fand hier keine Reaktion zwischen Graphit und Bor statt, was möglicherweise auf die relativ niedrigen Reaktionstemperaturen zurückzuführen ist.

Von Souptel wurde ferner der Einfluss von Kupfer auf die Bildung von Magnesiumboriden theoretisch untersucht. Danach sinkt die Synthesetemperatur des jeweiligen Magnesiumborids mit zunehmendem Kupferanteil. Damit würde Kupfer den Charakter eines typischen Hilfsmetalls erhalten. Das Prinzip der Hilfsmetallbadtechnik wurde bereits 1898 von Lebeau [27] eingeführt. Generell werden bei diesem Verfahren Metallschmelzen als Reaktionsmedium eingesetzt. Dabei dient das flüssige Metall als Lösungsmittel für die eingesetzten Edukte. Entsprechend der Löslichkeit wird die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts über die flüssige Phase wegen der höheren Diffusionsgeschwindigkeiten beschleunigt, so dass kinetische Hemmungen überwunden werden und die Synthese bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen erfolgen kann. Auch die Analyse der Cu/B-, Cu/Mg- und Mg/B-Phasendiagramme lässt vermuten, dass kinetische Hemmungen bei der Synthese von Magnesiumboriden in einer Kupferschmelze leichter überwunden werden können, als dies der Fall wäre, wenn die Reaktion nur in einer Magnesiumschmelze erfolgen würde. So besitzen Magnesium und Bor bei 1 atm in einem weiten Temperaturbereich eine gute Löslichkeit in Kupfer [28] (Löslichkeiten von Mg und B in Cu bei $1600\text{ }^\circ\text{C}$: Mg = 100 %, B = 50 %), während sich Bor in einer Magnesiumschmelze praktisch nicht löst [28].

Kupfer eignet sich aber auch deshalb als Hilfsmetall, weil es sich gegenüber Bor weitgehend inert verhält (im binären System Kupfer / Bor sind bislang nur Verbindungen bekannt, bei denen Kupfer in unterschiedlichen Konzentrationen im Borgerüst des β -rhomboedrischen Bors eingelagert ist [17]). Außerdem ist davon auszugehen, dass sich Magnesium leichter als Kupfer in den Borgerüsten borreicher Boride löst, was folgendermaßen zu begründen ist: Die Borgerüste borreicher Boride weisen generell Elektronenmangel auf [29], sie benötigen also zur idealen Stabilisierung zusätzliche Elektronen. Magnesium gibt nun bereitwilliger als

Kupfer Elektronen an das Borgerüst ab (2. Ionisierungsenthalpie von Magnesium: 1450,7 kJ/mol [30]; 2. Ionisierungsenthalpie von Kupfer: 1957,9 kJ/mol [31]). Diese Überlegungen entsprechen auch den Ergebnissen von Slack [32]. Danach besitzen die exohedralen Bor-Bor-Bindungen von kupferdotiertem β -rhomboedrischen Bor niedrigere Elektronendichten als die entsprechenden B-B-Bindungen in β -rhomboedrischem Bor, das mit elektropositiveren Elementen als Kupfer dotiert ist.

Kupfer verhält sich aber nicht nur gegenüber Bor weitgehend inert, sondern bildet auch mit Magnesium nur zwei intermetallische Phasen, nämlich Mg_2Cu [34] und MgCu_2 [35]. Aufgrund deren niedriger Schmelzpunkte ($< 800^\circ\text{C}$) [28] war hier zudem eine bevorzugte Kristallisation der gewünschten borreichen Magnesiumboride zu erwarten.

Im System Magnesium/Bor wurden bislang nur die Phasen MgB_2 [35], MgB_4 [36], MgB_7 [37] und magnesiumdotiertes β -rhomboedrisches Bor der Zusammensetzung MgB_{20} [38] röntgenographisch charakterisiert (MgB_2 , MgB_4 : Einkristalldaten; MgB_7 , MgB_{20} : Pulverdaten).

Die im Jahre 1973 erstmals durchgeführte Synthese von Einkristallen von MgB_4 [36] erfolgte über eine peritektische Zersetzung von MgB_2 -Einkristallen. Auch die im Jahre 1981 synthetisierte Phase MgB_7 [37] wurde unter anderem durch eine peritektische Zersetzungsreaktion erhalten, in diesem Fall mit MgB_4 als Edukt. Die beobachteten peritektischen Zersetzungsverhalten von MgB_2 und MgB_4 stimmen mit dem von Liu [23] berechneten Mg/B-Phasendiagrammen überein. Ferner wurde im Jahre 2002 die Phase $\text{MgB}_{19,7}$ durch eine peritektische Zersetzungsreaktion von MgB_7 synthetisiert. Die Existenz von $\text{MgB}_{19,7}$ wird von Zi-Kui nicht erwähnt (Abbildung 2.1.1). Aus den Elementen konnten bislang nur MgB_2 [39] und MgB_7 [37] hergestellt werden. In einem alternativen Verfahren wurden Einkristalle von MgB_2 aus Magnesium, MgB_2 (pulverförmig) und h-BN synthetisiert [35]. Die Synthesen fanden bei $1400 - 1700^\circ\text{C}$ und $4 - 6\text{ GPa}$ in einer Druckstempelzelle statt. Obwohl also die Synthesetemperaturen hoch waren, fielen als Produkte keine borreicheren Magnesiumboride als MgB_2 an. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Synthesedrucke besonders hoch waren (vgl. Abbildung 2.1.1). Zum anderen entspricht diese Reaktionsführung nicht dem klassischen Hilfsmetallbadverfahren (vgl. oben), so dass die Bildung borreicher Magnesiumboride aufgrund kinetischer Hemmungen nicht begünstigt ist. In der Literatur werden außerdem die Phasen MgB_6 , MgB_9 und MgB_{12} postuliert, wobei aber in keinem Fall eine Kristallstrukturanalyse erfolgte. So schlug Markovskii [40],

basierend auf der Auswertung von Pulverdiffraktogrammen, bereits 1955 die Existenz von MgB_6 , MgB_9 und MgB_{12} vor. Im Jahre 1962 führte Duhart [41] pulverdiffraktometrische Untersuchungen durch, anhand derer ebenfalls auf das Vorliegen von MgB_6 und MgB_9 (exakte Zusammensetzung $\text{MgB}_{8,5}$) geschlossen wurde. In einer Publikation von 1991 nimmt außerdem Bindal [42] die Existenz von MgB_6 und MgB_{12} aufgrund der Auswertungen von Pulverdiffraktogrammen an. Die Unsicherheit bezüglich der Phase MgB_{12} wird weiterhin durch eine Publikation von Wenzel [39] aus dem Jahre 2003 untermauert, in der für MgB_{12} die Gitterkonstanten des β -rhomboedrischen Bors angegeben werden, was sich im Verlauf dieser Arbeit aber als sehr fragwürdig erwies.

2.2 Das System Mg/B/C

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen von borreichen Magnesiumboridcarbiden aus den Elementen wurden mit einer Ausnahme in der Kupferschmelze durchgeführt. Nur die Synthese des Magnesiumboridcarbids $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (monoklin) gelang in einer Aluminiumschmelze. Alle Synthesen fanden bei Temperaturen oberhalb des Siedepunkts von Magnesium statt, so dass analog zur Synthese der Magnesiumboride in abgeschlossenen Reaktionsgefäßen (h-BN-Tiegel in Ta-Ampulle) gearbeitet wurde.

Kupfer wurde als Reaktionsmedium aus denselben Gründen gewählt, die in Kapitel 2.1 ausführlich dargelegt sind. Ergänzend ist anzumerken, dass sich Kohlenstoff in Kupfer nur schlecht löst [28]. Thermodynamische Betrachtungen zeigen jedoch, dass die Löslichkeit des Kohlenstoffs in Gegenwart von Bor durch starke B-C-Wechselwirkungen beträchtlich zunimmt [43]. Außerdem verhält sich Kupfer gegenüber Kohlenstoff inert (es sind keine Kupfercarbide bekannt).

Die Möglichkeit der Synthese von Einkristallen von $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (monoklin) in einer Aluminiumschmelze überraschte, da in den Phasendiagrammen Al/B und Al/B/C eine Reihe von Verbindungen bekannt sind [17]. Vermutlich ist die Bildung der Phase $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (monoklin) thermodynamisch begünstigt. Eine kinetische Begünstigung ist wohl auszuschließen, da sich Bor wesentlich leichter in Aluminium als in Magnesium löst [28].

Im Phasendiagramm Mg/B/C ist bislang nur die Verbindung MgB_2C_2 bekannt [44]. Die Synthese von Einkristallen von MgB_2C_2 erfolgte aus den Elementen in einer abgeschlossenen Niob-Ampulle bei 897 °C.

3 Ergebnisse

3.1 MgB_7

3.1.1 Synthese

Einkristalle von MgB_7 konnten in einer Mischung aus Kupfer, Magnesium, Bor und Kohlenstoff im molaren Verhältnis 300 : 100 : 75 : 9 synthetisiert werden. Die Ausgangssubstanzen wurden zunächst vermischt und gepresst. Der Pressling (1,0 g) wurde dann in einen Tiegel aus hexagonalem Bornitrid überführt. Anschließend wurde der Tiegel durch ein Schraubgewinde verschlossen und in eine Tantalampulle eingeführt. Die Tantalampulle wurde im Lichtbogen verschlossen. Diese Arbeiten fanden unter Argon-Atmosphäre statt. Im Folgenden wurde die Tantalampulle in einem Schutzrohr mit 100 K/h auf 1600 °C erhitzt, bei 1600 °C 40 Stunden belassen, anschließend mit 10 K/h auf 800 °C und schließlich mit 100 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde die Ampulle aufgeschnitten, der Bornitridtiegel geöffnet und der darin befindliche Schmelzregulus zur Entfernung von überschüssigem Kupfer und Magnesium in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Die erhaltenen MgB_7 -Einkristalle waren rot und von blättchenförmigem Habitus (Abbildung 3.1.1.1). Neben Einkristallen von MgB_7 wurden als Produkte auch Einkristalle von $\text{B}_{50}\text{Mg}_3\text{C}_8$ (Kapitel 3.7) und pulverförmige Substanzen erhalten (geschätzte Anteile: 2 Vol% MgB_7 , 80 Vol% $\text{B}_{50}\text{Mg}_3\text{C}_8$, 18 Vol% Pulver).

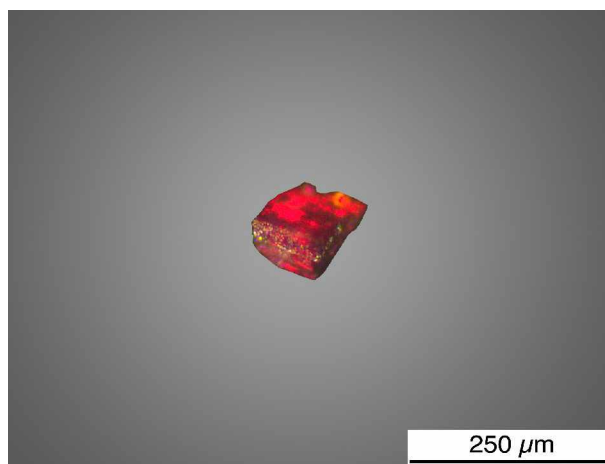


Abbildung 3.1.1.1: MgB_7 -Einkristall.

3.1.2 Röntgenographische Untersuchung

Die Untersuchung eines Einkristalls (IPDS I, Fa. STOE) führte auf eine orthorhombische Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 5,991(1) \text{ \AA}$, $b = 10,552(2) \text{ \AA}$ und $c = 8,162(2) \text{ \AA}$. Die Metrik der Elementarzelle legte eine Ähnlichkeit zu MgB₇ nahe, dessen Strukturlösung (Raumgruppe Imma, $a = 5,970(3) \text{ \AA}$, $b = 10,480(3) \text{ \AA}$, $c = 8,125(3) \text{ \AA}$) aus Pulvermethoden bereits im Jahr 1981 [37] erfolgte.

Die Untersuchung der Auslöschungsbedingungen zeigte, dass die Bedingungen $h + k + l = 2n$ für alle hkl-Reflexe und $h = 2n$ für die hk0-Reflexe eingehalten werden. Die Strukturlösung wurde daher in der Raumgruppe Imma begonnen. Mit den direkten Methoden (SHELXTL Version 5.1 [45]) wurde ein Strukturmodell erstellt, dessen Verfeinerung auf der Basis von 508 symmetrieunabhängigen Reflexen und 48 freien Variablen bei Zuverlässigkeitswerten von $R_1(F) = 0,0436$ und $wR_2(I) = 0,1175$ konvergierte. Die wechselseitige Freigabe der Besetzungsfaktoren für die Bor-Positionen zeigte, dass im Rahmen der Standardabweichungen keine der Positionen eine signifikante Abweichung von einer vollständigen Besetzung (98(1) % - 102(1) %) aufweist. Auch die Temperaturfaktoren der B-Atome änderten sich bei Freigabe der Besetzungsfaktoren nicht wesentlich. Die beiden Mg-Lagen zeigen eine leichte Unterbesetzung (Mg1: 94(1) %; Mg2: 96(1) %). Der erhöhte Temperaturfaktor U_{11} von Mg2 weist auf ein vergrößertes Schwingungsellipsoid parallel zur a-Achse hin. Die Summe der Besetzungsfaktoren ergab die Zusammensetzung Mg_{0,95}B₇. Für die weitere Diskussion wird daher weiterhin die Formel MgB₇ verwendet.

Im Vergleich mit der in der Literatur bereits beschriebenen Strukturaufklärung ($R_1(F) = 0,115$) von MgB₇ [37] konnte im Rahmen dieser Arbeit somit eine wesentlich zuverlässigere Strukturverfeinerung durchgeführt werden. Außerdem erfolgte die Strukturverfeinerung erstmals anhand von Einkristalldaten.

Die vollständigen Angaben zur Strukturbestimmung sind in der Tabelle 3.1.2.1 enthalten. Die Atomlagen sowie äquivalente Temperaturfaktoren und Besetzungsfaktoren von MgB₇ sind in der Tabelle 3.1.2.2 zusammengestellt. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind in der Tabelle 3.1.2.3 aufgeführt. Ausgewählte Abstände sind in den Tabellen 3.1.2.4 - 3.1.2.8 und ausgewählte Winkel sind in der Tabelle 3.1.2.9 aufgelistet.

Tabelle 3.1.2.1: Einzelheiten der Strukturbestimmung von MgB₇:

Kristallform:	Blättchen
Farbe des Kristalls:	rot
Kristallabmessungen:	Kantenlänge: etwa 0,15 mm; Durchmesser: etwa 0,15 mm
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	Imma
Gitterkonstanten:	a = 5,991(1) Å, b = 10,552(2) Å, c = 8,162(2) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	8
Zellvolumen:	515,99 Å ³
Röntgendichte:	2,541 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS)
Messbereich (hkl):	- 9 ≤ h ≤ 9, - 15 ≤ k ≤ 15, - 11 ≤ l ≤ 11
Messbereich (2Θ):	7 ° - 65 °
Messtemperatur:	21 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 6 min bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ-Verhältnis:	9,97
Gemessene Reflexe:	3283
Unabhängige Reflexe:	508 (davon 361 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	keine
Interner R-Wert:	0,1284 (σ = 0,0667)
Schwächungskoeffizient:	0,33 mm ⁻¹
Strukturlösung:	Direkte Methoden / SHELXTL Version 5.1
Verfeinerung:	SHELXTL Version 5.1
Restelektronendichte:	+ 0,66 e ⁻ /Å ³ , - 0,48 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,13 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1 / [σ ² (F ₀ ²) + (0,0744 · P) ² + 0,00 · P] mit P = (Max(F ₀ ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3
Zahl der Parameter:	48
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0436, wR ₂ (I) = 0,1175

Tabelle 3.1.2.2: Ortskoordinaten, äquivalente Temperaturfaktoren [\AA^2] und Besetzungsfaktoren von MgB_7 :

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}	Besetzung
B1	16j	0,2475(3)	0,4219(2)	0,9555(2)	0,0115(5)	1
B2	8h	0	0,3581(2)	0,6155(3)	0,0125(6)	1
B3	8h	0	0,3335(2)	0,9744(3)	0,0126(6)	1
B4	16j	0,1557(3)	0,4365(2)	0,8362(2)	0,0117(4)	1
B5	8h	0	0,4169(2)	0,8239(3)	0,0114(6)	1
Mg1	4d	0,25	0,25	0,75	0,0116(4)	0,94(1)
Mg2	4e	0	0,25	0,6347(2)	0,0234(5)	0,96(1)

Tabelle 3.1.2.3: Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von MgB_7 :

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
B1	0,0121(8)	0,0112(8)	0,0113(9)	0,0004(6)	-0,0004(6)	-0,0004(6)
B2	0,0130(11)	0,0116(10)	0,0128(13)	-0,0003(9)	0	0
B3	0,0139(12)	0,0103(11)	0,0135(14)	0,0012(9)	0	0
B4	0,0134(8)	0,0095(8)	0,0120(9)	0,0004(6)	-0,0003(7)	-0,0003(6)
B5	0,0126(11)	0,0107(11)	0,0107(13)	-0,0009(8)	0	0
Mg1	0,0123(7)	0,0081(6)	0,0143(8)	0	-0,0018(4)	0
Mg2	0,0381(10)	0,0176(7)	0,0143(9)	0	0	0

Tabelle 3.1.2.4: Ausgewählte endohedrale B-B-Abstände [\AA] des B_{12} -Ikosaeders in MgB_7 :

B1-B1	1,802(4) *	B1-B5	1,832(2) **	B4-B4	1,866(4) *
B1-B3	1,843(2) **	B3-B4	1,823(3) **	B4-B5	1,809(3) **
B1-B4	1,867(3) ***	B3-B5	1,866(4) *	Ø	1,841

* Abstände treten zweifach auf.

** Abstände treten vierfach auf.

*** Abstand tritt achtfach auf.

Tabelle 3.1.2.5: Ausgewählte exohedrale B-B-Abstände [\AA] des B_{12} -Ikosaeders in MgB_7 :

B1-B2	1,754(2) **/**	B4-B4	1,805(4) **	Ø	1,782
B3-B3	1,763(5) *	B5-B2	1,810(4) **/**		

* Abstände treten zweifach auf.

** Abstände treten vierfach auf.

*** B2 ist das einzelne B-Atom.

Tabelle 3.1.2.6: Ausgewählter Abstand [Å] zwischen den einzelnen B-Atomen in MgB₇:

B2-B2	2,282 *
-------	---------

* Abstand wurde aus Diamond Version 2.1d [46] übernommen.

Tabelle 3.1.2.7: Ausgewählte Mg-B-Abstände [Å] in MgB₇:

Mg1-B1	2,470(2) **	Mg2-B1	2,778(2) **	Mg2-B4	2,861(2) **/****
Mg1-B2	2,179(2) **	Mg2-B2	2,339(3) *	Ø Mg1-B	2,470
Mg1-B3	2,842(2) **	Mg2-B3	2,910(3) *	Ø Mg2-B	2,748
Mg1-B5	2,389(2) **	Mg2-B4	2,729(2) **/****		

* Abstände treten zweifach auf.

** Abstände treten vierfach auf.

*** B4 ist Teil einer koordinierenden Ikosaederfläche.

**** B4 ist Teil einer koordinierenden Ikosaederkante.

Tabelle 3.1.2.8: Ausgewählte Mg-Mg-Abstände [Å] in MgB₇:

Mg1-Mg1	2,996(1)	Mg1-Mg2	3,479(2)	Mg2-Mg2	3,538(2)
---------	----------	---------	----------	---------	----------

Tabelle 3.1.2.9: Ausgewählte Winkel [°] in MgB₇:

B1-B2-B1	119,2(2)	B2-B2-B1	100,3(1)
B1-B2-B5	100,3(1)	B2-B2-B5	100,3(1)

3.1.3 EDX-Untersuchungen

Die EDX-Messungen an mehreren Kristallen ergaben, dass keine anderen Metalle als Magnesium eingebaut sind.

3.1.4 Strukturdiskussion

Das strukturbestimmende Merkmal von MgB_7 sind B_{12} -Ikosaeder, die entlang der b-Achse über transständige Spitzen direkt miteinander verbunden sind. Es resultieren Ikosaederstäbe, die in einer leicht verzerrten hexagonalen Stabpackung angeordnet sind (Abbildung 3.1.4.1). Die Ikosaederstäbe sind über direkte exohedrale B-B-Bindungen und über einzelne B-Atome (B_2) miteinander verbunden.

Aus der Orientierung der Ikosaederstäbe zueinander ergeben sich planare Ikosaederschichten, die parallel zur ac-Ebene verlaufen. In einer zum Stabmodell alternativen Betrachtungsweise kann die Ikosaederpackung in MgB_7 also auch als verzerrt hexagonal primitiv aufgefasst werden. Aufgrund dieser Packungsvariante ist jedes Ikosaeder innerhalb einer zur ac-Ebene parallelen Ikosaederschicht nach einem (4 + 2)-Muster von benachbarten Ikosaedern umgeben (Abbildung 3.1.4.2).

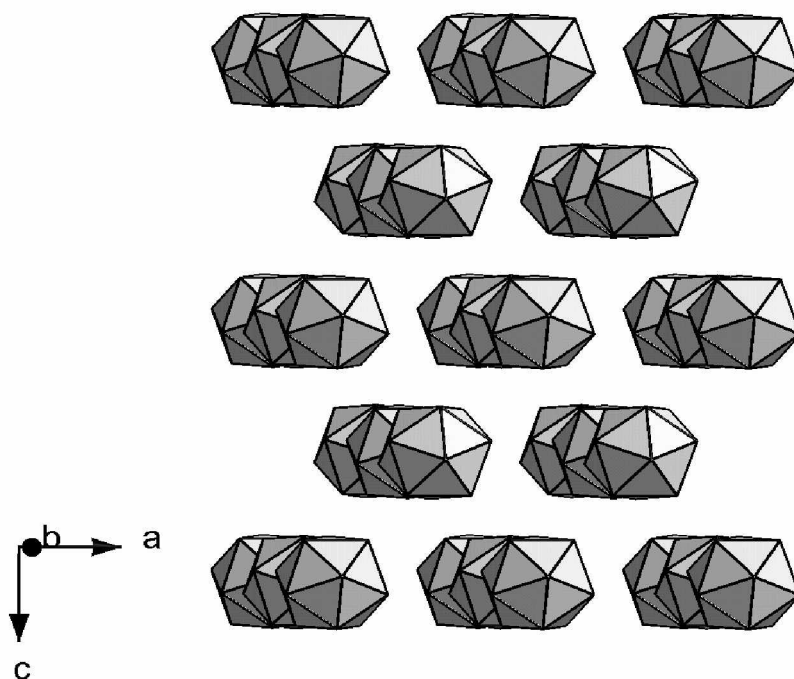
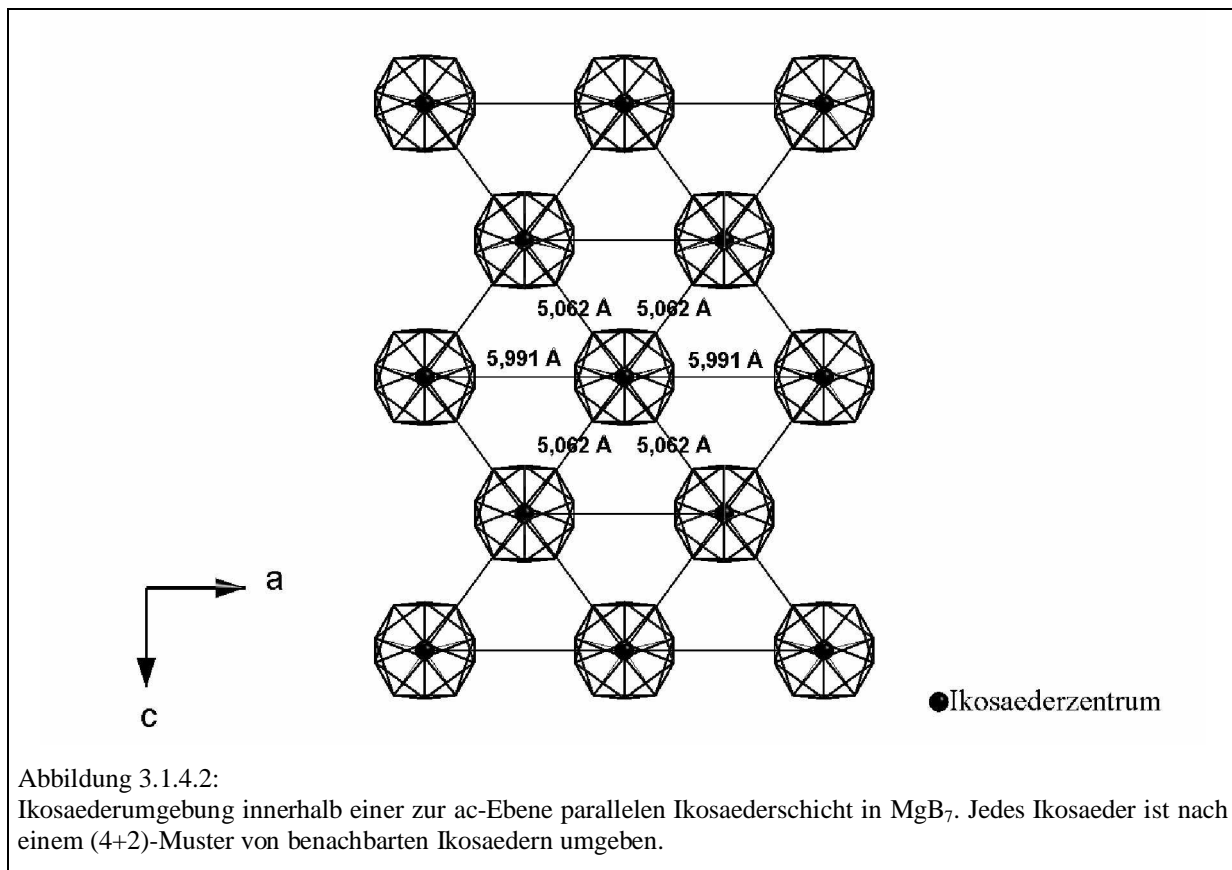


Abbildung 3.1.4.1:

Verzerrt hexagonale Packung von Ikosaederstäben in MgB_7 . Die Ikosaederstäbe verlaufen parallel zur b-Achse. Die einzelnen B-Atome (B_2), die Mg-Atome und die exohedralen Ikosaederbindungen sind hier nicht berücksichtigt.



In einer solchen Icosaederpackung liegen interstitielle Kanäle vor, die sich parallel zur b-Achse erstrecken (Abbildung 3.1.4.2). Formal entstehen diese Kanäle aus einer Kondensation von trigonalen Icosaederprismen. Dabei sind entlang der c-Achse zwei Icosaederprismen über eine gemeinsame Rechtecksfläche zu einem trigonalen Biprisma verbunden und die trigonalen Biprismen entlang der b-Achse wiederum über gemeinsame Rauten zu unendlichen Ketten kondensiert. Sowohl entlang der b-Achse als auch entlang der c-Achse werden die trigonal prismatischen Lücken alternierend von zwei einzelnen B-Atomen (B_2) und von Mg_2 -Atomen besetzt (Abbildung 3.1.4.3). Die Mg_1 -Atome befinden sich zwischen den Kanälen auf zwei Rechtecksflächen solcher trigonaler Prismen, die die zwei einzelnen B-Atome (B_2) enthalten (Abbildung 3.1.4.3).

Für die Mg_1 -Atome ergibt sich eine Anordnung in Form linearer Ketten, die parallel zur a-Achse verlaufen (Abbildung 3.1.4.4). Der Mg_1 - Mg_1 -Abstand beträgt dabei $2,996(1) \text{ \AA}$ ($= a/2$). Die Mg_2 -Atome bilden Zick-Zack-Ketten, die sich ebenfalls parallel zur a-Achse erstrecken (Abbildung 3.1.4.4). Der Mg_2 - Mg_2 -Abstand liegt bei $3,538(2) \text{ \AA}$. Entlang der c-Achse alternieren Mg_1 - und Mg_2 -Ketten mit einem Mg_1 - Mg_2 -Abstand von $3,479(2) \text{ \AA}$. Die Mg_1 - und Mg_2 -Ketten sind so orientiert, dass sich planare Magnesium-Schichten parallel

zur ac -Ebene ausbilden (Abbildung 3.1.4.4). Der kürzeste Mg-Mg-Abstand zwischen den Schichten beläuft sich auf $5,276 \text{ \AA}$ ($= b/2$).

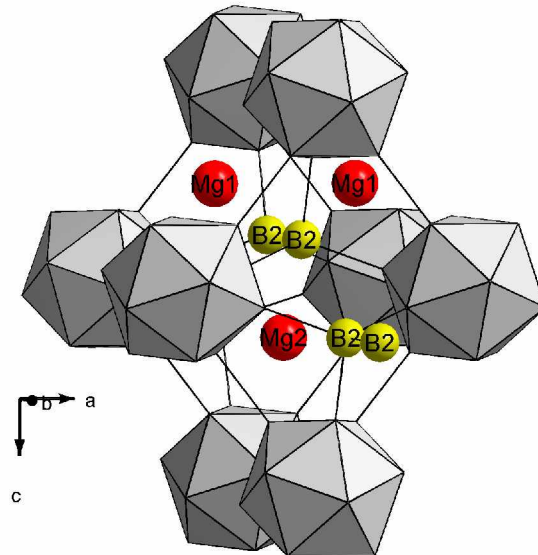


Abbildung 3.1.4.3:

In MgB_7 liegen trigonal prismatische Icosaederlücken vor. Sowohl entlang der b -Achse als auch entlang der c -Achse werden die trigonal prismatischen Lücken alternierend von zwei einzelnen B-Atomen (B2) und von Mg2-Atomen besetzt. Die Mg1-Atome befinden sich jeweils auf zwei Rechtecksflächen solcher trigonaler Prismen, die die zwei einzelnen B-Atome enthalten.

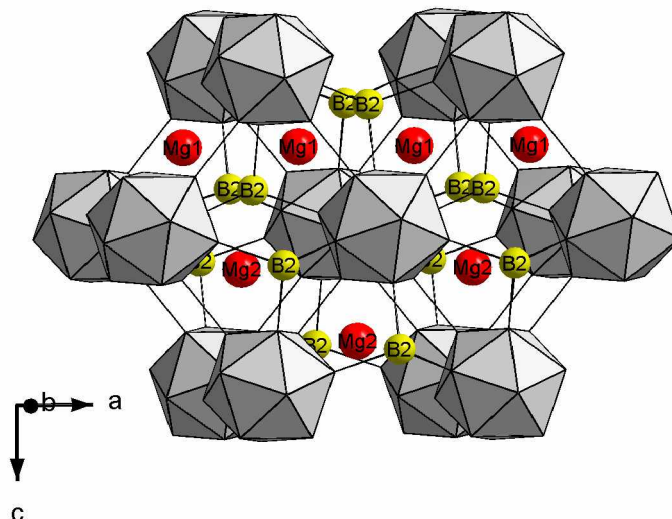


Abbildung 3.1.4.4:

In MgB_7 bilden die Mg1- und Mg2-Atome planare Schichten, die parallel zur ac -Ebene orientiert sind (in dieser Abbildung ist die seitliche Aufsicht auf einen Ausschnitt einer Mg-Schicht dargestellt). Der Abstand zwischen den Mg-Schichten beträgt $b/2$.

Mg1 befindet sich in einem Hohlraum, der von vier Ikosaedern und vier einzelnen B-Atomen (B2) gebildet wird (Abbildung 3.1.4.5). Sowohl die vier Ikosaeder als auch die vier einzelnen B-Atome (B2) koordinieren Mg1 jeweils rechteckig planar, wobei die beiden rechteckig planaren Flächen orthogonal zueinander stehen. Von den vier Ikosaedern wird Mg1 jeweils mit einer Dreiecksfläche koordiniert. Für Mg1 resultiert somit insgesamt eine 16-fache B-Koordination nach einem $(4 + 8 + 4)$ -Muster, mit Mg-B-Abständen von 2,179(2) Å (vierfach), 2,389(2) Å (vierfach), 2,470(2) Å (vierfach) und 2,842(2) Å (vierfach). Der kurze Abstand von 2,179(2) Å tritt zwischen Mg1 und dem einzelnen B-Atom (B2) auf.

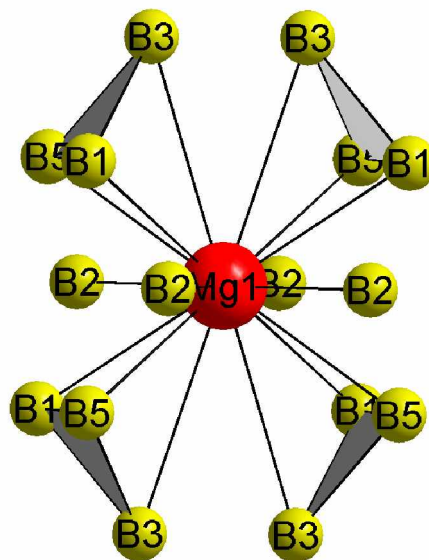
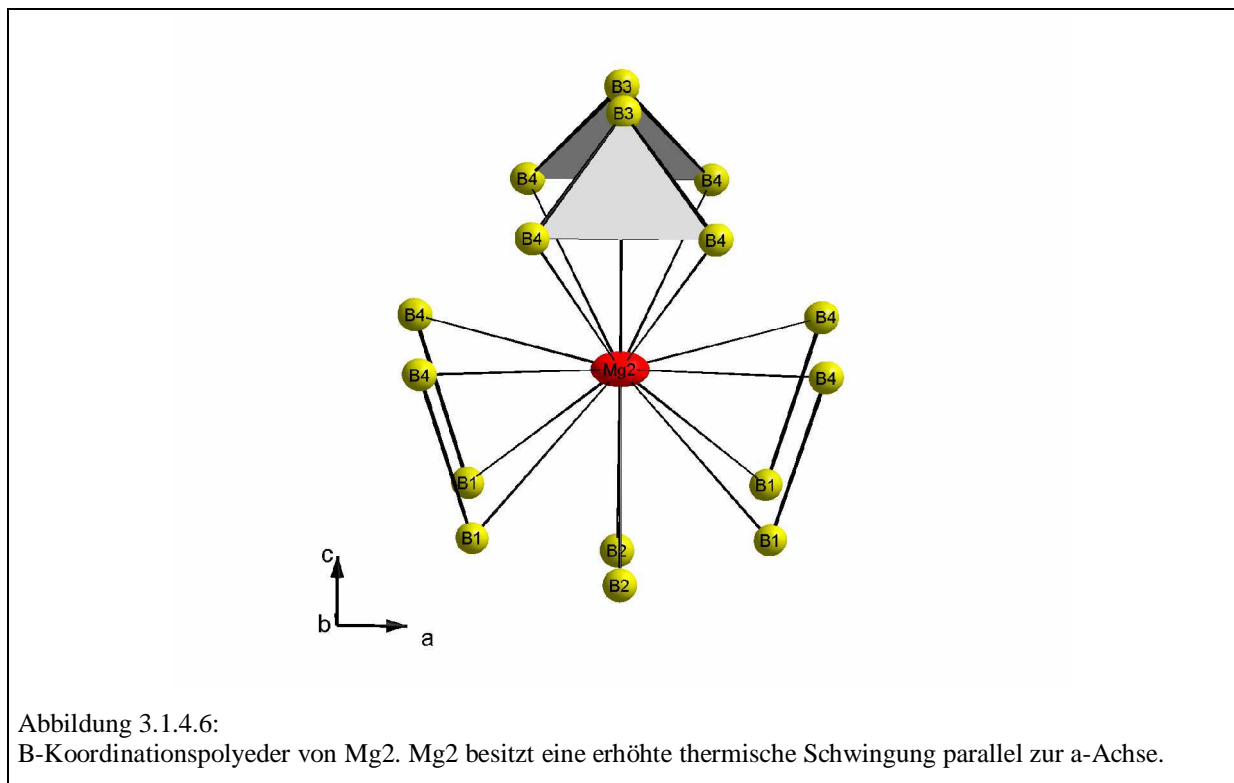


Abbildung 3.1.4.5:
B-Koordinationspolyeder von Mg1.

Mg2 besetzt einen Hohlraum, der von sechs Ikosaedern und zwei einzelnen B-Atomen (B2) gebildet wird. Dabei koordinieren vier Ikosaeder Mg2 jeweils mit einer Kante und zwei Ikosaeder jeweils mit einer Dreiecksfläche (Abbildung 3.1.4.6). Für Mg2 ergibt sich damit ebenfalls eine 16-fache B-Koordination nach einem $(2 + 14)$ -Muster, mit Mg-B-Abständen von 2,339(3) Å (zweifach), 2,729(2) Å (vierfach), 2,778(2) Å (vierfach), 2,861(2) Å (vierfach) und 2,910(3) Å (zweifach). Der kurze Abstand von 2,339(3) Å tritt zwischen Mg2 und dem einzelnen B-Atom (B2) auf.



Nach Gleichung 3.4.4.2 (Kapitel 3.4.4) lassen sich die Mg-B-Bindungsordnungen in MgB_7 aus dem Einfachbindungsabstand und den tatsächlichen Abständen zwischen Magnesium und Bor errechnen. In Kapitel 3.5.4 wird erläutert, dass so bestimmte Mg-B-Bindungsordnungen keine absoluten Bindungsordnungen darstellen. Dennoch lassen sich die Bindungsordnungen relativ miteinander vergleichen, wenn den Berechnungen ein konstanter virtueller Einfachbindungsabstand R_{ij} von $2,0 \text{ \AA}$ zugrunde gelegt wird (Kapitel 3.4.4). Die summierten Mg1-B- bzw. Mg2-B-Bindungsordnungen betragen dann 4,52 bzw. 1,64. Diese sehr unterschiedlichen Bindungsordnungen sind zum einen darauf zurückzuführen, dass der Hohlraum, in dem sich Mg1 befindet, wesentlich kleiner ist als der, in dem Mg2 positioniert ist. Zum anderen resultieren sie aus der Tatsache, dass es beide Mg-Atome bevorzugen in ihrem Hohlraum Positionen zu besetzen, aus denen identische (für Mg1) bzw. ähnliche (für Mg2) elektronische Wechselwirkungen mit den jeweils koordinierenden Ikosaedern resultieren (die summierte Mg1-B-Bindungsordnung für die B1-B3-B5-Fläche beträgt 1,13 und tritt vierfach auf / die summierte Mg2-B-Bindungsordnung für die B1-B4-Kante beträgt 0,14 und tritt vierfach auf / die summierte Mg2-B-Bindungsordnung für die B3-B4-B4-Fläche beträgt 0,20 und tritt zweifach auf / die Mg2-B2-Bindungsordnung beträgt 0,34 und tritt zweifach auf). Vermutlich ist der erhöhte anisotrope

Temperaturfaktor U_{11} von Mg_2 ein Resultat des großen Hohlraums in dem sich Mg_2 befindet bzw. der besonders kleinen summierten Mg-B-Bindungsordnung von 0,14 für die B1-B4-Kante. Die besonders schwachen elektronischen Wechselwirkungen zwischen Mg_2 und den Ikosaedern, die Mg_2 mit der B1-B4-Kante koordinieren, versucht Mg_2 auszugleichen, indem es eine erhöhte thermische Schwingung in Richtung der B1-B4-Kanten ausübt (Abbildung 3.1.4.6).

In MgB_7 bildet jedes B-Atom des Ikosaeders eine kovalente exohedrale 2e2c B-B-Bindung. Für das Ikosaeder ergeben sich sechs Bindungen zu den sechs benachbarten Ikosaedern (vier Bindungen innerhalb einer Ikosaederschicht und jeweils eine Bindung zu den beiden benachbarten Ikosaedern, die sich in demselben Ikosaederstab befinden) und sechs Bindungen zu sechs einzelnen B-Atomen (B2).

Die exohedralen B-B-Abstände ($1,754(2) \text{ \AA}$ - $1,810(4) \text{ \AA}$, Durchschnitt: $1,782 \text{ \AA}$) sind im Mittel etwas kürzer als die Bindungen innerhalb des Ikosaeders ($1,802(4) \text{ \AA}$ - $1,867(3) \text{ \AA}$, Durchschnitt: $1,841 \text{ \AA}$). Diese Verhältnisse sind repräsentativ für borreiche Boride [29]. Insgesamt liegen die B-B-Abstände in einem Bereich, wie er auch in MgB_2 [35], MgB_4 [36], MgB_2C_2 [44] und in den in dieser Arbeit vorgestellten Magnesiumboriden bzw. -boridcarbiden gefunden wird.

Das einzelne B-Atom (B2) ist nach einem (3+1)-Muster verzerrt tetraedrisch von B-Atomen koordiniert (Abbildung 3.1.4.7). Es liegen dabei drei B-B-Bindungen zu drei Ikosaedern, die Teil derselben Ikosaederschicht sind und eine extrem lange „B-B-Bindung ($2,282 \text{ \AA}$)“ zu einem weiteren einzelnen B-Atom (B2) vor.

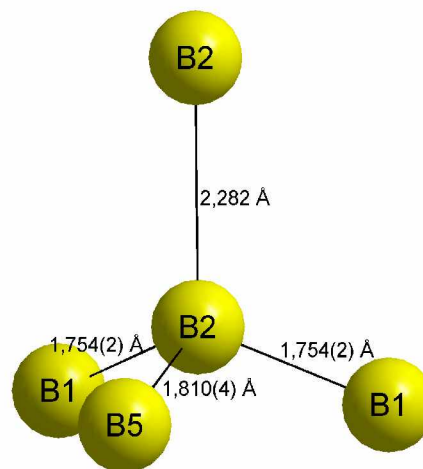


Abbildung 3.1.4.7:

Das einzelne B-Atom (B2) in MgB_7 wird von vier B-Atomen verzerrt tetraedrisch koordiniert.

Wie im Folgenden diskutiert wird, muss bei Anwendung der Regeln von Longuet-Higgins und Roberts [20] davon ausgegangen werden, dass trotz des langen B2-B2-Abstandes die B2-B2-Bindungsordnung im Bereich von eins liegt: In der Elementarzelle von MgB_7 befinden sich vier B_{12} -Ikosaeder, acht einzelne B-Atome und 7,59 Mg-Atome. Nach den Regeln von Longuet-Higgins und Roberts benötigt jedes Ikosaeder zur optimalen Stabilisierung zwei zusätzliche Elektronen. Unter der Annahme, dass ein Mg-Atom zwei Elektronen liefert, verbleiben also 7,18 Elektronen ($7,59 \times 2 - 8 = 7,18$) die auf acht einzelne B-Atome (B2) verteilt werden können. Damit lässt sich für das einzelne B-Atom (B2) in guter Näherung eine Valenzabsättigung unter Ausbildung eines Elektronenoktetts realisieren.

Gestützt wird diese Interpretation durch die Kristallstruktur von $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (orthorhombisch) (Kapitel 3.5). Die Kristallstrukturen von $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (orthorhombisch) und MgB_7 unterscheiden sich im Wesentlichen nur in zwei Punkten: Zum einen bleibt in $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (orthorhombisch) die Mg1-Lage von MgB_7 komplett unbesetzt, zum anderen wird in $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (orthorhombisch) das einzelne B-Atom (B2) von MgB_7 durch Kohlenstoff ersetzt. In $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (orthorhombisch) werden zur Stabilisierung des Bornetzwerks pro Elementarzelle also nur acht Elektronen (für vier Ikosaeder) benötigt, da das Heteroelement Kohlenstoff nicht weiter berücksichtigt werden muss, weil es über vier Valenzelektronen verfügt und kovalent vierfach verknüpft ist. Damit wäre erklärbar, weshalb sich in der Elementarzelle von $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (orthorhombisch) nur etwa vier Mg-Atome befinden.

Im Widerspruch zu den Regeln von Longuet-Higgins und Roberts steht jedoch das klassische Pauling-Modell (Kapitel 3.4.4, Gleichung 3.4.4.2) Wird dem Pauling-Modell ein B-B-Einfachbindungsabstand von $1,76 \text{ \AA}$ [47] vorgegeben, ergibt sich für die Bindung zwischen den beiden einzelnen B-Atomen (B2) in MgB_7 nur eine Bindungsordnung von 0,19.

Zur exakten Klärung der elektronischen Ladungsverhältnisse in MgB_7 sind somit Bandstrukturechnungen mit entsprechenden theoretischen Methoden nötig.

Die Kristallstrukturen von MgB_7 und von Verbindungen des MgAlB_{14} -Strukturtyps sind isotyp. In Tabelle 3.1.4.1 sind die kristallographischen Daten sämtlicher, neben MgB_7 bisher bekannter, hinreichend charakterisierter borreicher Boride aufgeführt, die dem MgAlB_{14} -Typ angehören. In Tabelle 3.1.4.2 ist jeweils die exakte, röntgenographisch ermittelte Formeleinheit und die Anzahl der von den Metallatomen pro Elementarzelle zur Verfügung gestellten Elektronen dieser Verbindungen aufgeführt, wobei für die Lanthanoide die Oxidationsstufe +3 vorausgesetzt wurde.

Tabelle 3.1.4.1: Kristallographische Angaben aus der Literatur zu den Phasen vom MgAlB_{14} -Typ:

Bezeichnung in der Literatur	Raumgruppe	Gitterkonstanten [\AA]	Ref.	Syntheseprodukt
MgAlB_{14}	Imma	$a = 5,848(1)$, $b = 10,312(1)$, $c = 8,112(1)$	[48]	Einkristalle
LiAlB_{14}	Imma	$a = 5,8469(9)$, $b = 10,3542(6)$, $c = 8,1429(8)$	[49]	Einkristalle
HoAlB_{14}	Imma	$a = 5,816(1)$, $b = 10,399(2)$, $c = 8,182(2)$	[50]	Einkristalle
ErAlB_{14}	Imma	$a = 5,8212(3)$, $b = 10,4130(8)$, $c = 8,1947(6)$	[51]	Einkristalle
TmAlB_{14}	Imma	$a = 5,8212(3)$, $b = 10,3837(2)$, $c = 8,1762(3)$	[52]	Einkristalle
YAlB_{14}	Imma	$a = 5,8212(3)$, $b = 10,4130(8)$, $c = 8,1947(6)$	[51]	Einkristalle

Tabelle 3.1.4.2: Angaben zu den elektronischen Verhältnissen in den Phasen vom MgAlB_{14} -Typ:

Bezeichnung in der Literatur	Röntgenographisch ermittelte Formeleinheit pro Elementarzelle	Anzahl der pro Elementarzelle von den Metallatomen zur Verfügung gestellten Elektronen
MgAlB_{14}	$\text{Mg}_{0,78}\text{Al}_{0,75}\text{B}_{48}$	15,2
LiAlB_{14}	$\text{LiAl}_{0,96}\text{B}_{48}$	15,5
HoAlB_{14}	$\text{Ho}_{0,67}\text{Al}_{0,74}\text{B}_{48}$	16,9
ErAlB_{14}	$\text{Er}_{0,62}\text{Al}_{0,73}\text{B}_{48}$	16,2
TmAlB_{14}	$\text{Tm}_{0,52}\text{Al}_{0,58}\text{B}_{48}$	13,2
YAlB_{14}	$\text{Y}_{0,62}\text{Al}_{0,71}\text{B}_{48}$	16,0

In den in Tabelle 3.1.4.1 aufgeführten Phasen erfolgt die Besetzung der Metall-Lagen generell so, dass das Al-Atom den kleineren Hohlraum (Mg1-Hohlraum in MgB_7) und das jeweils andere Metall den größeren Hohlraum (Mg2-Hohlraum in MgB_7) besetzt. Auf Basis der Analyse von Ionenradien [53] ist dies verständlich, da in allen Phasen Al^{3+} das kleinere Ion ist.

Ebenso wie Mg_2 in MgB_7 weist auch das Li-Atom in LiAlB_{14} eine erhöhte thermische Schwingung parallel zur a-Achse auf. Für MgAlB_{14} , YAlB_{14} , ErAlB_{14} , TmAlB_{14} und HoAlB_{14} wird sogar eine Splitlagenbildung der zu Mg_2 -Lage analogen Position parallel zur a-Achse beschrieben. Die Splitlagenbildung ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass es für ein Atom energetisch günstiger ist, sich in großen Käfigen nicht im Zentrum aufzuhalten, wo die Valenzsumme minimal ist, sondern in einem randnahen Bereich, in dem die Summe der Bindungswerten besser der Valenz des Atoms entspricht.

Verbindungen vom MgAlB_{14} -Typ benötigen zur idealen Stabilisierung ihrer Borgerüste pro Elementarzelle jeweils 16 Elektronen (vgl. oben). Aus Tabelle 3.1.4.2 ist ersichtlich, dass die Borgerüste aller Phasen, mit „Ausnahme“ von TmAlB_{14} , den Anforderungen entsprechend stabilisiert werden. Möglicherweise sind die einzelnen B-Atome in TmAlB_{14} zumindest partiell durch Kohlenstoff ersetzt.

Außer den in der Tabelle 3.1.4.1 aufgeführten Verbindungen wurden in der Literatur noch weitere Phasen des MgAlB_{14} -Strukturtyps erwähnt, nämlich TbAlB_{14} , DyAlB_{14} , YbAlB_{14} und LuAlB_{14} [50], wobei hier jedoch keine Kristallstrukturanalysen erfolgten [54].

3.2 MgB_{12}

3.2.1 Synthese

Einkristalle von MgB_{12} konnten aus einer Mischung aus Kupfer, Magnesium und Bor im molaren Verhältnis 12 : 4 : 3 synthetisiert werden. Die Ausgangssubstanzen wurden zunächst vermischt und gepresst. Der Pressling (1,0 g) wurde dann in einen Tiegel aus hexagonalem Bornitrid überführt. Anschließend wurde der Tiegel über ein Schraubgewinde verschlossen und in eine Tantalampulle eingeführt. Die Tantalampulle wurde im Lichtbogen verschlossen. Diese Arbeiten fanden unter Argon-Atmosphäre statt. Im Folgenden wurde die Tantalampulle in einem Schutzrohr mit 100 K/h auf 1600 °C erhitzt, bei 1600 °C 40 Stunden belassen, anschließend mit 10 K/h auf 800 °C und schließlich mit 100 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde die Ampulle aufgeschnitten, der Bornitridtiegel geöffnet und der darin befindliche Schmelzregulus zur Entfernung von überschüssigem Kupfer und Magnesium in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Die erhaltenen MgB_{12} -Einkristalle waren dunkelblau und von unregelmäßigem Habitus (Abbildung 3.2.1.1). Neben Einkristallen von MgB_{12} wurden als Produkte auch Einkristalle von MgB_{17} (bzw. von magnesiumdotiertem β -rhomboedrischen Bor) (Kapitel 3.3) und $\text{B}_{50}\text{Mg}_3\text{C}_8$ (Kapitel 3.7) sowie pulverförmige Substanzen erhalten (geschätzte Anteile: 60 Vol% MgB_{12} , 20 Vol% magnesiumdotiertes β -rhomboedrisches Bor, 5 Vol% $\text{B}_{50}\text{Mg}_3\text{C}_8$, 15 Vol% Pulver).

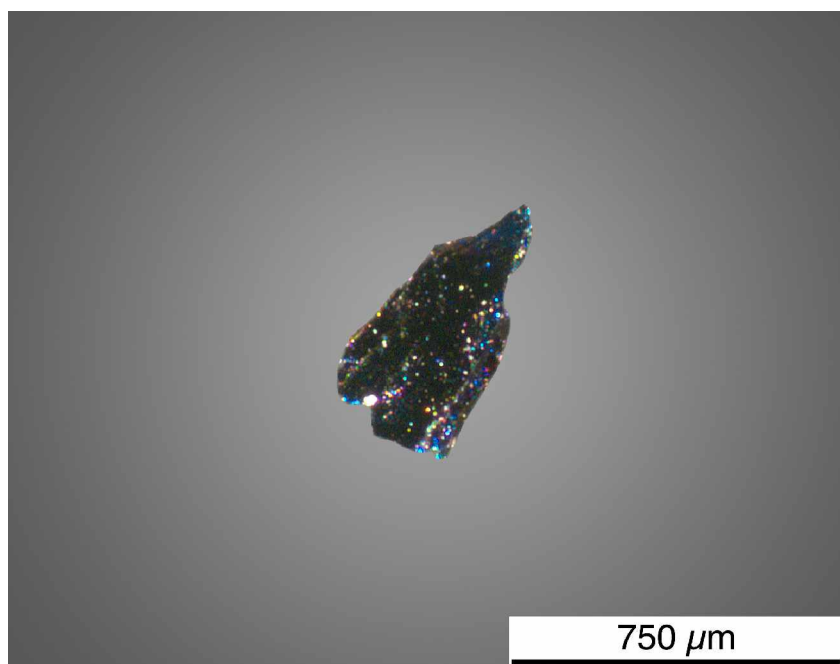


Abbildung 3.2.1.1: MgB_{12} -Einkristall.

3.2.2 Röntgenographische Untersuchung

Die Untersuchung eines Einkristalls (IPDS I, Fa. STOE) führte auf eine Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 16,632(3) \text{ \AA}$, $b = 17,802(4) \text{ \AA}$, $c = 10,396(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 90,36^\circ$. Diese Metrik ließ keine eindeutige Aussage zu, ob es sich hier um ein monoklines oder orthorhombisches Kristallsystem handelt. Versuche, die Laue-Klasse zu bestimmen schlugen aufgrund der schwachen Reflexintensitäten fehl. Die Analyse der systematischen Auslöschungsbedingungen ($h + l = 2n$ für die Reflexe $0kl$ und $h = 2n$ für die Reflexe $hk0$) zeigte dann aber, dass ein orthorhombisches Kristallsystem vorliegt, was im Verlauf der Arbeit durch weitere Einkristalluntersuchungen bestätigt wurde.

Als mögliche Raumgruppen kamen die nicht-zentrosymmetrische orthorhombische Raumgruppe $Pna2_1$ und die zentrosymmetrische orthorhombische Raumgruppe $Pnma$ in Frage. Mit den Direkten Methoden (SHELXTL Version 5.1 [45]) gelang es in beiden Raumgruppen eine Strukturlösung zu entwickeln. Die Verfeinerung des Modells in der Raumgruppe $Pnma$ war jedoch besser. Sie konvergierte auf Basis von 5807 symmetrieunabhängigen Reflexen und 533 freien Parametern bei Zuverlässigkeitswerten von $R_1(F) = 0,0491$ und $wR_2(I) = 0,1388$. Die wechselseitige Freigabe der Besetzungsfaktoren für die Bor-Atome zeigte, dass im Rahmen der Standardabweichungen keine der Positionen eine signifikante Abweichung von einer vollständigen Besetzung aufweist ($96,4(10) \% - 104,8(15) \%$). Die Temperaturfaktoren der Bor-Positionen änderten sich bei Freigabe der Besetzungsfaktoren nicht wesentlich und sind bemerkenswert homogen. Die Mg-Atome besetzen zwölf unterschiedliche Lagen, mit Besetzungsfaktoren zwischen $7(3) \%$ und $77(3) \%$. Die Atome Mg1 und Mg12 bzw. Mg4 und Mg11 sind jeweils über zwei Splitlagen fehlgeordnet, die Atome Mg5, Mg9 und Mg10 sind über drei Splitlagen fehlgeordnet. Vermutlich handelt es sich jeweils um statistische Fehlordnungen, da keine Überstrukturreflexe beobachtet wurden. Die Summe der Besetzungsfaktoren ergab die Zusammensetzung MgB_{12,40}. Für die weitere Diskussion wird jedoch weiterhin die Formel MgB₁₂ verwendet.

Die vollständigen Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 3.2.2.1 aufgelistet. Die Atomlagen sowie äquivalente Temperaturfaktoren und Besetzungsfaktoren sind in Tabelle 3.2.2.2 zusammengestellt, anisotrope Temperaturfaktoren sind in Tabelle 3.2.2.3 aufgeführt und ausgewählte Abstände sind in den Tabellen 3.2.2.4 bis 3.2.2.15 aufgelistet.

Tabelle 3.2.2.1: Einzelheiten der Strukturbestimmung von MgB₁₂:

Kristallform:	unregelmäßiges, kompaktes Polyeder
Farbe des Kristalls:	dunkelblau
Kristallabmessungen:	Kantenlänge: etwa 0,7 mm; Durchmesser: etwa 0,2 mm
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	Pnma
Gitterkonstanten:	a = 16,632(3) Å, b = 17,802(4) Å, c = 10,396(2) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	30
Zellvolumen:	3077,94 Å ³
Röntgendichte:	2,480 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS)
Messbereich (hkl):	-25 ≤ h ≤ 24, -24 ≤ k ≤ 27, -15 ≤ l ≤ 15
Messbereich (2Θ):	7 °- 66 °
Messtemperatur:	21 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 8 min bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ-Verhältnis:	17,38
Gemessene Reflexe:	35288
Unabhängige Reflexe:	5807 (davon 4763 mit I > 2σ)
Interner R-Wert:	0,0844 (σ = 0,0451)
Schwächungskoeffizient:	0,02 mm ⁻¹
Strukturlösung:	Direkte Methoden / SHELXTL Version 5.1
Verfeinerung:	SHELXTL Version 5.1
Restelektronendichte:	+ 0,61 e ⁻ /Å ³ , - 0,39 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,10 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1 / [σ ² (F ₀ ²) + (0,0642 · P) ² + 0,00 · P] mit P = (Max(F ₀ ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3
Zahl der Parameter:	533
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0491, wR ₂ (I) = 0,1388

Tabelle 3.2.2.2: Ortskoordinaten, äquivalente Temperaturfaktoren [\AA^2] und Besetzungsfaktoren von MgB₁₂:

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}	Besetzung
Mg1	4c	0,1262(1)	0,75	0,3338(3)	0,0146(7)	0,77(3)
Mg2	8d	0,48109(4)	0,55916(4)	0,1666(1)	0,0125(2)	0,737(3)
Mg3	8d	0,33703(4)	0,63077(4)	0,4585(1)	0,0140(3)	0,762(4)
Mg4	4c	0,265(3)	0,75	0,4522(7)	0,014(3)	0,28(3)
Mg5	8d	0,3086(7)	0,4324(8)	0,6281(14)	0,0178(14)	0,42(6)
Mg6	8d	0,3326(2)	0,5781(2)	0,6346(4)	0,0091(12)	0,134(3)
Mg7	8d	0,3491(1)	0,5614(1)	0,2643(2)	0,0111(8)	0,226(3)
Mg8	8d	0,5795(1)	0,6292(1)	0,2649(2)	0,0108(8)	0,215(3)
Mg9	8d	0,286(4)	0,4391(10)	0,6373(15)	0,04(1)	0,41(7)
Mg10	8d	0,249(2)	0,436(2)	0,651(2)	0,020(5)	0,13(3)
Mg11	4c	0,241(6)	0,75	0,448(4)	0,007(8)	0,08(5)
Mg12	4c	0,141(7)	0,75	0,336(5)	0,059(17)	0,07(3)
B11	4c	0,1653(1)	0,25	0,6265(2)	0,0107(4)	1
B12	8d	0,3330(1)	0,6983(1)	0,2681(2)	0,0116(3)	1
B13	8d	0,3897(1)	0,6659(1)	1,1268(2)	0,0114(3)	1
B14	4c	0,0794(1)	0,25	0,5379(2)	0,0104(4)	1
B15	4c	0,4027(1)	0,75	0,3750(2)	0,0113(4)	1
B16	8d	0,4921(1)	0,6985(1)	1,1344(2)	0,0113(3)	1
B17	8d	0,9391(1)	0,6645(1)	0,2117(2)	0,0116(3)	1
B18	4c	0,0011(1)	0,75	0,2076(2)	0,0117(4)	1
B21	4c	0,3127(1)	0,75	0,7935(2)	0,0114(4)	1
B22	8d	0,3169(1)	0,6990(1)	0,6470(2)	0,0117(3)	1
B23	8d	0,3739(1)	0,6692(1)	0,7862(2)	0,0110(3)	1
B24	4c	0,0924(1)	0,25	0,3749(2)	0,0110(4)	1
B25	4c	0,3929(1)	0,75	0,5440(2)	0,0115(4)	1
B26	8d	0,4241(1)	0,6666(1)	0,6344(2)	0,0114(3)	1
B27	8d	0,0254(1)	0,3002(1)	0,2775(2)	0,0107(3)	1
B28	4c	0,5169(1)	0,25	0,3690(2)	0,0111(4)	1
B31	8d	0,5301(1)	0,4282(1)	0,6089(2)	0,0114(3)	1
B32	8d	0,4424(1)	0,4179(1)	0,5106(2)	0,0113(3)	1
B33	8d	0,4388(1)	0,4915(1)	0,6404(2)	0,0119(3)	1
B34	8d	0,5410(1)	0,5322(1)	0,6448(2)	0,0115(3)	1
B35	8d	0,3953(1)	0,5097(1)	0,4758(2)	0,0116(3)	1
B36	8d	0,4584(1)	0,5826(1)	0,5650(2)	0,0115(3)	1
B41	8d	0,3196(1)	0,3018(1)	0,6427(2)	0,0115(3)	1
B42	4c	0,0853(1)	0,75	0,1128(2)	0,0114(4)	1
B43	8d	0,3913(1)	0,3337(1)	0,5161(2)	0,0112(3)	1
B44	8d	0,2866(1)	0,3325(1)	0,4837(2)	0,0114(3)	1

Fortsetzung Tabelle 3.2.2.2: Ortskoordinaten, äquivalente Temperaturfaktoren [\AA^2] und Besetzungsfaktoren von MgB₁₂:

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}	Besetzung
B45	4c	0,2505(1)	0,25	0,5552(2)	0,0110(4)	1
B46	4c	0,4291(1)	0,25	0,4450(2)	0,0110(4)	1
B47	8d	0,1478(1)	0,6994(1)	0,8634(2)	0,0109(3)	1
B48	4c	0,2357(1)	0,75	0,8931(2)	0,0106(4)	1
B51	8d	0,6763(1)	0,6480(1)	0,0530(2)	0,0116(3)	1
B52	8d	0,2119(1)	0,5619(1)	0,5268(2)	0,0113(3)	1
B53	8d	0,2236(1)	0,6519(1)	0,6058(2)	0,0111(3)	1
B54	8d	0,6310(1)	0,7026(1)	0,9250(2)	0,0108(3)	1
B55	8d	0,3861(1)	0,4384(1)	0,9397(2)	0,0113(3)	1
B56	8d	0,4357(1)	0,3501(1)	0,9675(2)	0,0111(3)	1
B57	8d	0,3730(1)	0,4892(1)	1,0859(2)	0,0118(3)	1
B58	8d	0,5315(1)	0,5687(1)	0,9323(2)	0,0113(3)	1
B59	8d	0,1970(1)	0,5667(1)	0,6938(2)	0,0118(5)	1
B510	8d	0,1435(1)	0,6523(1)	0,7241(2)	0,0110(3)	1
B511	8d	0,9515(1)	0,3460(1)	0,3538(2)	0,0115(3)	1
B512	8d	0,5858(1)	0,5664(1)	0,7838(2)	0,0110(3)	1
B513	8d	0,2832(1)	0,4377(1)	0,8498(2)	0,0120(3)	1
B514	8d	0,2642(1)	0,5354(1)	0,8108(2)	0,0111(3)	1
B515	8d	0,3768(1)	0,4975(1)	0,7975(2)	0,0115(3)	1
B516	8d	0,2839(1)	0,5064(1)	0,4482(2)	0,0115(3)	1
B517	8d	0,3510(1)	0,5902(1)	0,8637(2)	0,0113(3)	1
B518	8d	0,2346(1)	0,4137(1)	0,4562(2)	0,0119(3)	1
B519	8d	0,3615(1)	0,5860(1)	1,0386(2)	0,0113(3)	1
B520	8d	0,4302(1)	0,5411(1)	0,9355(2)	0,0126(3)	1
B521	8d	0,2295(1)	0,6564(1)	0,2939(2)	0,0115(3)	1

Tabelle 3.2.2.3: Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von MgB₁₂:

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mg1	0,0158(16)	0,0128(9)	0,0151(9)	0	0,0043(6)	0
Mg2	0,0143(4)	0,0107(3)	0,0125(4)	-0,0006(2)	-0,0002(3)	-0,0001(2)
Mg3	0,0137(4)	0,0147(4)	0,0135(4)	0,0008(2)	-0,0003(2)	-0,0031(2)
Mg4	0,017(9)	0,0134(17)	0,0115(16)	0	0,002(2)	0
Mg5	0,024(4)	0,0164(18)	0,0135(16)	0,0010(12)	-0,0042(11)	-0,0051(12)
Mg6	0,0104(19)	0,0069(17)	0,0100(19)	-0,0014(11)	-0,0009(13)	-0,0010(12)
Mg7	0,0112(12)	0,0087(11)	0,0133(12)	0,0015(7)	0,0009(8)	-0,0007(8)
Mg8	0,0111(12)	0,0125(12)	0,0086(11)	-0,0024(8)	-0,0014(8)	0,0024(8)
Mg9	0,10(3)	0,021(5)	0,012(3)	0,003(3)	-0,013(9)	-0,022(11)
Mg10	0,023(8)	0,025(7)	0,013(4)	-0,004(4)	-0,005(4)	0,011(5)
Mg11	0,00(18)	0,0066(6)	0,014(6)	0	0,007(7)	0
Mg12	0,15(4)	0,003(11)	0,023(17)	0	0,04(2)	0
B11	0,0109(9)	0,0091(9)	0,0122(9)	0	-0,0005(7)	0
B12	0,0110(7)	0,0105(6)	0,0132(7)	0,0003(5)	-0,0002(5)	0,0005(5)
B13	0,0113(6)	0,0105(6)	0,0125(7)	0,0001(5)	0,0000(5)	0,0002(5)
B14	0,0093(9)	0,0104(9)	0,0114(9)	0	-0,0013(7)	0
B15	0,0123(9)	0,0090(8)	0,0126(9)	0	-0,0004(8)	0
B16	0,0111(7)	0,0107(6)	0,0122(7)	0,0002(5)	0,0001(5)	0,0002(5)
B17	0,0119(7)	0,0120(6)	0,0109(7)	0,0000(5)	-0,0002(5)	-0,0005(5)
B18	0,0105(9)	0,0109(9)	0,0137(10)	0	0,0004(8)	0
B21	0,0125(9)	0,0097(9)	0,0121(1)	0	0,0001(8)	0
B22	0,0107(6)	0,0116(6)	0,0128(7)	0,0004(5)	-0,0002(5)	-0,0009(5)
B23	0,0109(7)	0,0103(6)	0,0117(7)	0,0002(5)	-0,0006(5)	0,0005(5)
B24	0,0109(9)	0,0092(8)	0,0128(9)	0	0,0003(8)	0
B25	0,0122(10)	0,0115(9)	0,0107(9)	0	-0,0003(7)	0
B26	0,0119(7)	0,0102(6)	0,0122(7)	0,0003(5)	0,0006(5)	-0,0003(5)
B27	0,0112(7)	0,0093(6)	0,0117(7)	-0,0002(5)	-0,0005(5)	0,0005(5)
B28	0,0114(9)	0,0101(9)	0,0120(9)	0	-0,0009(7)	0
B31	0,0116(7)	0,0112(6)	0,0114(7)	-0,0003(5)	-0,0007(5)	-0,0001(5)
B32	0,0119(7)	0,0102(6)	0,0117(7)	0,0003(5)	-0,0004(5)	-0,0004(5)
B33	0,0124(7)	0,0109(6)	0,0123(7)	-0,0003(5)	-0,0003(6)	-0,0004(5)
B34	0,0113(7)	0,0112(6)	0,0120(7)	0,0003(5)	-0,0006(5)	0,0008(5)
B35	0,0116(7)	0,0109(6)	0,0123(7)	-0,0007(5)	-0,0002(5)	0,0000(5)
B36	0,0123(7)	0,0101(6)	0,0123(7)	-0,0008(5)	-0,0009(5)	0,0006(5)
B41	0,0106(6)	0,0111(6)	0,0126(7)	-0,0003(5)	0,0000(5)	-0,0001(5)
B42	0,0121(9)	0,0114(9)	0,0107(9)	0	-0,0001(8)	0

Fortsetzung Tabelle 3.2.2.3: Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von MgB₁₂:

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
B43	0,0116(7)	0,0098(6)	0,0124(6)	-0,0001(5)	-0,0005(5)	-0,0005(5)
B44	0,0117(7)	0,0101(6)	0,0123(7)	0,0002(5)	0,0002(5)	-0,0003(5)
B45	0,0101(9)	0,0104(9)	0,0125(9)	0	-0,0010(7)	0
B46	0,0110(9)	0,0099(9)	0,0122(9)	0	-0,0010(7)	0
B47	0,0114(6)	0,0100(6)	0,0114(6)	0,0004(5)	0,0005(5)	0,0000(5)
B48	0,0110(9)	0,0100(8)	0,0110(9)	0	0,0000(7)	0
B51	0,0123(7)	0,0107(6)	0,0119(7)	0,0008(5)	-0,0007(5)	0,0005(5)
B52	0,0112(6)	0,0105(6)	0,0121(7)	0,0002(5)	-0,0001(5)	-0,0002(5)
B53	0,0115(7)	0,0098(6)	0,0120(6)	0,0001(5)	-0,0003(5)	-0,0003(5)
B54	0,0106(6)	0,0098(6)	0,0120(7)	-0,0002(5)	0,0001(5)	-0,0002(5)
B55	0,0106(7)	0,0102(6)	0,0131(7)	-0,0005(5)	0,0000(5)	0,0000(5)
B56	0,0109(6)	0,0105(6)	0,0121(6)	-0,0005(5)	-0,0005(5)	0,0000(5)
B57	0,0129(7)	0,0100(6)	0,0124(7)	-0,0002(5)	-0,0006(6)	0,0003(5)
B58	0,0113(7)	0,0106(6)	0,0121(7)	-0,0003(5)	-0,0005(5)	0,0003(5)
B59	0,0124(8)	0,0113(8)	0,0119(8)	-0,0003(5)	-0,0003(5)	-0,0002(5)
B510	0,0116(7)	0,0097(6)	0,0116(6)	0,0002(5)	-0,0002(5)	0,0000(5)
B511	0,0115(7)	0,0101(6)	0,0129(7)	-0,0002(5)	-0,0002(5)	0,0000(5)
B512	0,0115(7)	0,0097(6)	0,0116(7)	0,0001(5)	-0,0003(5)	0,0004(5)
B513	0,0129(7)	0,0113(6)	0,0117(7)	0,0000(5)	0,0002(6)	0,0000(5)
B514	0,0112(7)	0,0100(6)	0,0122(7)	0,0003(5)	-0,0016(5)	0,0004(5)
B515	0,0124(7)	0,0097(6)	0,0124(7)	0,0004(5)	0,0007(6)	0,0001(5)
B516	0,0115(7)	0,0101(6)	0,0128(7)	-0,0002(5)	-0,0009(5)	0,0003(5)
B517	0,0109(6)	0,0102(6)	0,0129(7)	-0,0001(5)	-0,0003(5)	-0,0001(5)
B518	0,0117(7)	0,0107(6)	0,0134(7)	0,0007(5)	0,0005(5)	0,0001(5)
B519	0,0122(7)	0,0096(6)	0,0122(7)	-0,0004(5)	-0,0004(5)	-0,0005(5)
B520	0,0114(7)	0,0120(7)	0,0142(7)	-0,0003(5)	-0,0009(5)	0,0010(5)
B521	0,0115(7)	0,0108(6)	0,0121(7)	0,0001(5)	0,0002(5)	-0,0010(5)

Tabelle 3.2.2.4: Ausgewählte endohedrale B-B-Abstände [Å] des B₁₂-Ikosaeders 1 in MgB₁₂:

B11-B12*	1,736(3)	B12-B17*	1,876(2)	B15-B18	1,848(3)
B11-B13*	1,755(2)	B13-B14*	1,833(2)	B16-B16	1,835(3)
B11-B14	1,699(3)	B13-B16*	1,801(2)	B16-B17*	1,925(2)
B12-B12	1,841(3)	B13-B17*	1,869(2)	B16-B18*	1,888(3)
B12-B13*	1,839(2)	B14-B16*	1,807(3)	B17-B18*	1,839(2)
B12-B15*	1,851(3)	B15-B17*	1,869(2)	Ø	1,833

* Abstände treten zweifach auf.

Tabelle 3.2.2.5: Ausgewählte endohedrale B-B-Abstände [Å] des B₁₂-Ikosaeders 2 in MgB₁₂:

B21-B22*	1,775(3)	B22-B26*	1,878(2)	B25-B28	1,752(3)
B21-B23*	1,763(2)	B23-B24*	1,798(2)	B26-B27*	1,807(2)
B21-B24	1,791(3)	B23-B26*	1,786(2)	B26-B28*	1,780(2)
B22-B22	1,816(3)	B23-B27*	1,763(2)	B27-B27	1,786(3)
B22-B23*	1,810(2)	B24-B27*	1,750(3)	B27-B28*	1,771(3)
B22-B25*	1,888(3)	B25-B26*	1,832(2)	Ø	1,798

* Abstände treten zweifach auf.

Tabelle 3.2.2.6: Ausgewählte endohedrale B-B-Abstände [Å] des B₁₂-Ikosaeders 3 in MgB₁₂:

B31-B32*	1,790(2)	B32-B34*	1,864(2)	B34-B35*	1,802(2)
B31-B33*	1,919(2)	B32-B35*	1,847(2)	B34-B36*	1,839(2)
B31-B34*	1,897(2)	B32-B36*	1,827(2)	B35-B36*	1,909(2)
B31-B35*	1,881(2)	B33-B34*	1,848(2)	Ø	1,863
B31-B36*	1,828(2)	B33-B35*	1,885(2)		
B32-B33*	1,882(2)	B33-B36*	1,830(2)		

* Abstände treten zweifach auf.

Tabelle 3.2.2.7: Ausgewählte endohedrale B-B-Abstände [Å] des B₁₂-Ikosaeders 4 in MgB₁₂:

B41-B41	1,845(3)	B42-B46	1,761(2)	B44-B48*	1,783(3)
B41-B42*	1,857(2)	B43-B44*	1,774(2)	B45-B48	1,701(3)
B41-B43*	1,864(2)	B43-B46*	1,779(2)	B46-B47*	1,779(2)
B41-B44*	1,825(2)	B43-B47*	1,814(2)	B47-B47	1,801(3)
B41-B45*	1,732(3)	B44-B45*	1,751(2)	B47-B48*	1,745(3)
B42-B43*	1,839(2)	B44-B47*	1,755(2)	Ø	1,769

* Abstände treten zweifach auf.

Tabelle 3.2.2.8: Ausgewählte endohedrale B-B-Abstände [Å] der B₂₁-Einheit in MgB₁₂:

B51-B52	1,841(2)	B55-B57	1,782(2)	B513-B514	1,814(2)
B51-B53	1,830(2)	B55-B58	1,914(2)	B513-B515	1,964(2)
B51-B54	1,813(2)	B55-B513	1,951(2)	B513-B516	1,812(2)
B51-B55	1,856(2)	B55-B515	1,822(2)	B514-B515	1,995(2)
B51-B56	1,875(2)	B55-B520	1,971(2)	B514-B516	1,798(2)
B51-B513	1,949(2)	B56-B58	1,863(2)	B514-B517	1,827(2)
B52-B53	1,811(2)	B56-B511	1,877(2)	B514-B518	1,763(2)
B52-B55	1,865(2)	B57-B58	1,902(2)	B515-B517	1,838(2)
B52-B57	1,788(2)	B57-B59	1,899(2)	B515-B520	1,857(2)
B52-B59	1,755(2)	B57-B512	1,813(2)	B516-B518	1,845(2)
B52-B513	1,841(2)	B57-B519	1,801(2)	B517-B518	1,719(2)
B52-B516	1,755(2)	B57-B520	2,050(2)	B517-B519	1,828(2)
B53-B54	1,815(2)	B58-B511	1,746(2)	B517-B520	1,748(2)
B53-B59	1,824(2)	B58-B512	1,756(2)	B518-B519	1,814(2)
B53-B510	1,813(2)	B59-B510	1,793(2)	B519-B520	1,758(2)
B54-B56	1,833(2)	B59-B512	1,865(2)	B521-B51	1,827(2)
B54-B510	1,803(2)	B510-B511	1,776(2)	B521-B513	1,785(2)
B54-B511	1,783(2)	B510-B512	1,808(2)	Ø	1,834
B55-B56	1,797(2)	B511-B512	1,829(2)		

Tabelle 3.2.2.9: Ausgewählte exohedrale B-B-Abstände [Å] zwischen dem B₁₂-Ikosaeder 1 und den B₁₂-Ikosaedern 2, 3 und 4 sowie der B₂₁-Einheit in MgB₁₂:

B11-B45	1,600(3)	B14-B24	1,708(3)	B17-B31*	2,032(2)
B12-B521*	1,895(2)	B15-B25	1,765(3)	B18-B42	1,713(3)
B13-B519*	1,757(2)	B16-B56*	1,819(2)	Ø	1,816

* Abstände treten zweifach auf.

Tabelle 3.2.2.10: Ausgewählte exohedrale B-B-Abstände [Å] zwischen dem B₁₂-Ikosaeder 2 und den B₁₂-Ikosaedern 1, 3 und 4 sowie der B₂₁-Einheit in MgB₁₂:

B21-B48	1,647(3)	B24-B14	1,708(3)	B27-B511*	1,676(2)
B22-B53*	1,816(3)	B25-B15	1,765(3)	B28-B46	1,661(3)
B23-B517*	1,666(2)	B26-B36*	1,757(2)	Ø	1,718

* Abstände treten zweifach auf.

Tabelle 3.2.2.11: Ausgewählte exohedrale B-B-Abstände [Å] zwischen dem B₁₂-Ikosaeder 3 und den B₁₂-Ikosaedern 1, 2 und 4 sowie der B₂₁-Einheit in MgB₁₂:

B31-B17*	2,032(2)	B34-B512*	1,736(2)	Ø	1,844
B32-B43*	1,725(2)	B35-B516*	1,877(2)		
B33-B515*	1,935(2)	B36-B26*	1,757(2)		

* Abstände treten zweifach auf.

Tabelle 3.2.2.12: Ausgewählte exohedrale B-B-Abstände [Å] zwischen dem B₁₂-Ikosaeder 4 und den B₁₂-Ikosaedern 1, 2 und 3 sowie der B₂₁-Einheit in MgB₁₂:

B41-B521*	1,922(2)	B44-B518*	1,709(2)	B47-B510*	1,675(2)
B42-B18	1,713(3)	B45-B11	1,600(3)	B48-B21	1,647(3)
B43-B32*	1,725(2)	B46-B28	1,661(3)	Ø	1,723

* Abstände treten zweifach auf.

Tabelle 3.2.2.13: Ausgewählte exohedrale B-B-Abstände [Å] zwischen der B₂₁-Einheit und den B₁₂-Ikosaedern 1, 2, 3 und 4 sowie benachbarter B₂₁-Einheiten in MgB₁₂:

B51-B521	1,827(2)	B510-B47	1,675(2)	B516-B35	1,877(2)
B53-B22	1,816(3)	B511-B27	1,676(2)	B517-B23	1,666(2)
B54-B54	1,687(3)	B512-B34	1,736(2)	B518-B44	1,709(2)
B56-B16	1,819(2)	B513-B521	1,785(2)	B519-B13	1,757(2)
B58-B520	1,756(2)	B514-B59	1,743(2)	B520-B58	1,756(2)
B59-B514	1,743(2)	B515-B33	1,935(2)	Ø	1,763

Tabelle 3.2.2.14: Ausgewählte Mg-Mg-Abstände [Å] sowie Besetzungsfaktoren in MgB₁₂:

	Abstand	Besetzung
Mg1-Mg4	2,62(4)	0,77(3) / 0,28(3)
Mg1-Mg8*	2,506(3)	0,77(3) / 0,215(3)
Mg1-Mg11	2,25(10)	0,77(3) / 0,08(5)
Mg1-Mg12***	0,25	0,77(3) / 0,07(3)
Mg2-Mg7	2,376(3)	0,737(3) / 0,226(3)
Mg2-Mg8	2,297(3)	0,737(3) / 0,215(3)
Mg3-Mg4**	2,43(2)	0,762(4) / 0,28(3)
Mg3-Mg6	2,058(4)	0,762(4) / 0,134(3)
Mg3-Mg7	2,376(3)	0,762(4) / 0,226(3)
Mg3-Mg10	3,69(4)	0,762(4) / 0,13(3)
Mg3-Mg11**	2,66(6)	0,762(4) / 0,08(5)
Mg4-Mg11***	0,411	0,28(3) / 0,08(5)
Mg4-Mg12	2,39(12)	0,28(3) / 0,07(3)
Mg5-Mg6	2,626(14)	0,42(6) / 0,134(3)

Fortsetzung Tabelle 3.2.2.14: Ausgewählte Mg-Mg-Abstände [Å] sowie Besetzungsfaktoren in MgB₁₂:

	Abstand	Besetzung
Mg5-Mg7	2,983(13)	0,42(6) / 0,226(3)
Mg5-Mg8	2,430(13)	0,42(6) / 0,215(3)
Mg5-Mg9***	0,412	0,42(6) / 0,41(7)
Mg5-Mg10	1,03(3)	0,42(6) / 0,13(3)
Mg6-Mg9	2,597(12)	0,134(3) / 0,41(7)
Mg6-Mg10	2,90(5)	0,134(3) / 0,13(3)
Mg7-Mg9	2,60(6)	0,226(3) / 0,41(7)
Mg7-Mg10	2,01(4)	0,226(3) / 0,13(3)
Mg8-Mg9	2,75(5)	0,215(3) / 0,41(7)
Mg8-Mg10	3,205(19)	0,215(3) / 0,13(3)
Mg8-Mg12**	2,60(6)	0,215(3) / 0,07(3)
Mg9-Mg10	0,63(5)	0,41(7) / 0,13(3)
Mg11-Mg12	2,027(15)	0,08(5) / 0,07(3)

* Abstand tritt zweifach auf.

** Die Abstände Mg4-Mg3, Mg11-Mg3 und Mg12-Mg8 treten zweifach auf.

*** Diese Abstände wurden aus Diamond 2.1d [46] übernommen.

Tabelle 3.2.2.15: Ausgewählte Mg-B-Abstände [Å] in MgB₁₂:

Mg1-B16*	2,434(3)	Mg2-B58*	2,507(2)	Mg3-B513	2,560(2)
Mg1-B18	2,460(3)	Mg2-B512	2,549(2)	Mg3-B516	2,387(2)
Mg1-B41*	2,368(3)	Mg2-B519	2,440(2)	Mg3-B521	2,517(2)
Mg1-B42	2,397(4)	Mg2-B515	2,597(2)	Mg4-B12*	2,40(2)
Mg1-B51*	2,319(2)	Mg2-B520*	2,547(2)	Mg4-B15	2,42(4)
Mg1-B54*	2,647(4)	Mg3-B12	2,317(2)	Mg4-B22*	2,379(16)
Mg1-B56*	2,484(3)	Mg3-B15	2,540(2)	Mg4-B25	2,33(4)
Mg1-B521*	2,429(2)	Mg3-B17	2,525(2)	Mg4-B51*	2,35(3)
Mg2-B13	2,468(2)	Mg3-B22	2,329(2)	Mg4-B53*	2,467(14)
Mg2-B16	2,509(2)	Mg3-B25	2,481(2)	Mg4-B54*	2,71(4)
Mg2-B17	2,368(2)	Mg3-B26	2,418(2)	Mg4-B521*	2,416(11)
Mg2-B31	2,352(2)	Mg3-B31	2,545(2)	Mg5-B32	2,552(13)
Mg2-B33	2,572(2)	Mg3-B35	2,371(2)	Mg5-B33	2,412(11)
Mg2-B34	2,574(2)	Mg3-B36	2,457(2)	Mg5-B35	2,546(12)
Mg2-B55	2,470(2)	Mg3-B51	2,693(1)	Mg5-B41	2,337(14)
Mg2-B56	2,543(2)	Mg3-B52	2,518(2)	Mg5-B43	2,516(15)
Mg2-B57	2,342(2)	Mg3-B53	2,458(2)	Mg5-B44	2,357(14)

Fortsetzung Tabelle 3.2.2.15: Ausgewählte Mg-B-Abstände [Å] in MgB₁₂:

Mg5-B513	2,345(14)	Mg8-B18	2,531(3)	Mg10-B516	2,53(4)
Mg5-B514	2,741(15)	Mg8-B31	2,467(3)	Mg10-B518	2,078(18)
Mg5-B515	2,395(13)	Mg8-B32	2,507(3)	Mg10-B519	2,21(3)
Mg5-B516	2,324(16)	Mg8-B33	2,384(3)	Mg10-B521	2,24(3)
Mg5-B518	2,196(13)	Mg8-B41	2,291(3)	Mg11-B12*	2,59(4)
Mg5-B521	2,423(13)	Mg8-B42	2,500(3)	Mg11-B15	2,80(9)
Mg6-B22	2,171(4)	Mg8-B43	2,420(3)	Mg11-B22*	2,59(8)
Mg6-B23	2,363(4)	Mg8-B51	2,749(3)	Mg11-B25	2,72(11)
Mg6-B26	2,190(4)	Mg8-B55	2,509(3)	Mg11-B51*	2,11(5)
Mg6-B33	2,345(4)	Mg8-B56	2,457(3)	Mg11-B53*	2,412(20)
Mg6-B35	2,302(4)	Mg8-B513	2,839(3)	Mg11-B54*	2,41(6)
Mg6-B36	2,215(4)	Mg8-B515	2,458(3)	Mg11-B521*	2,32(4)
Mg6-B52	2,319(4)	Mg8-B521	2,614(3)	Mg12-B16*	2,66 (11)
Mg6-B53	2,258(4)	Mg9-B33	2,72(5)	Mg12-B18	2,69(12)
Mg6-B59	2,346(4)	Mg9-B35	2,78(4)	Mg12-B41*	2,31(4)
Mg6-B514	2,286(4)	Mg9-B41	2,51(3)	Mg12-B42	2,50(7)
Mg6-B515	2,338(4)	Mg9-B44	2,48(2)	Mg12-B51	2,23(5)
Mg6-B516	2,459(4)	Mg9-B52	2,7(4)	Mg12-B54*	2,63(4)
Mg7-B12	2,382(3)	Mg9-B59	2,77(5)	Mg12-B56*	2,58(6)
Mg7-B13	2,441(3)	Mg9-B513	2,210(16)	Mg12-B521*	2,27(8)
Mg7-B17	2,382(3)	Mg9-B514	2,51(3)	Ø Mg1-B	2,438
Mg7-B31	2,410(3)	Mg9-B515	2,48(3)	Ø Mg2-B	2,493
Mg7-B34	2,647(3)	Mg9-B516	2,303(10)	Ø Mg3-B	2,478
Mg7-B35	2,505(3)	Mg9-B518	2,114(15)	Ø Mg4-B	2,442
Mg7-B57	2,291(3)	Mg9-B519	2,69(5)	Ø Mg5-B	2,429
Mg7-B59	2,515(3)	Mg9-B521	2,367(15)	Ø Mg6-B	2,299
Mg7-B512	2,568(3)	Mg10-B41	2,66(2)	Ø Mg7-B	2,468
Mg7-B513	2,373(3)	Mg10-B44	2,609(18)	Ø Mg8-B	2,500
Mg7-B514	2,598(3)	Mg10-B52	2,66(3)	Ø Mg9-B	2,510
Mg7-B516	2,407(3)	Mg10-B57	2,518(14)	Ø Mg10-B	2,454
Mg7-B521	2,630(3)	Mg10-B59	2,52(2)	Ø Mg11-B	2,456
Mg7-B519	2,396(3)	Mg10-B513	2,144(18)	Ø Mg12-B	2,486
Mg8-B16	2,339(3)	Mg10-B515	2,84(4)		
Mg8-B17	2,431(3)	Mg10-B514	2,44(3)		

* Abstände treten zweifach auf.

3.2.3 EDX- und WDX-Untersuchungen

Die EDX-Messungen an mehreren Kristallen ergaben, dass keine anderen Metalle als Magnesium eingebaut sind. Für die WDX-Messung wurde der Kristall der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung $\text{MgB}_{12,40}$ in eine Matrix aus Epoxyharz (Fa. Struers, Type: Epofix) und Kupfer (Fa. Merck, Type: Cu-powder, > 250 μm , p. A.) eingebettet und angeschliffen. Das Kupfer unterstützt dabei die elektrische Leitfähigkeit des Systems. Das Gewichtsverhältnis von Epoxyharz : Kupfer lag bei 15 : 85. Bei der Analyse wurde nach den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Bor, Kohlenstoff, Magnesium und Kupfer gesucht. In Tabelle 3.2.3.1 sind die über WDX und Röntgendiffraktometrie ermittelten Zusammensetzungen aufgeführt. Das WDX-Ergebnis ist repräsentativ für den Randbereich des Kristalls. In Kapitel 4.2.7 wird auf den Einfluss der Präparationsmethode des Kristalls auf das WDX-Ergebnis näher eingegangen.

Tabelle 3.2.3.1: WDX-Ergebnis des Einkristalls der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung $\text{MgB}_{12,40}$:

<i>Element</i>	<i>Atom% aus WDX</i>	<i>Röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung [Atom%]</i>
N	0	0
O	0,01	0
B	91,38	92,54
C	0,58	0
Mg	8,0	7,46
Cu	0,03	0

3.2.4 Strukturdiskussion

MgB_{12} kristallisiert in einem neuen Strukturtyp. Die Kristallstruktur von MgB_{12} ist durch ein dreidimensionales Netzwerk aus B_{12} -Ikosaedern und B_{21} -Einheiten charakterisiert. Die Magnesium-Atome befinden sich in unterschiedlichen Hohlräumen dieses Netzwerks.

Das B_{21} -Cluster besteht aus einem B_{12} -Ikosaeder, einem B_{11} -Fragment und einem einzelnen B-Atom (B_{521}) (Abbildung 3.2.4.1). Das B_{12} -Ikosaeder ist über eine gemeinsame B-B-B-Dreiecksfläche mit dem B_{11} -Fragment verbunden. Das einzelne B-Atom befindet sich über einer Kante der B_{21} -Einheit und verbrückt das B_{12} -Ikosaeder und das B_{11} -Fragment. Das B_{21} -Cluster kann somit als Defektdoppelikosaeder aufgefasst werden, dem ein Bor-Atom zur closo-Struktur fehlt. Dieser Typus von Defektdoppelikosaeder wurde im Bereich der Stoffklasse der borreichen Boride bislang noch nicht beobachtet.

Die B_{21} -Einheit besitzt die Punktgruppe C_1 . Die Spiegelsymmetrie (Punktgruppe C_s) der B_{21} -Einheit wird zum einen durch ihre leichte Verzerrung und zum anderen durch das einzelne B-Atom (B_{521}) aufgehoben (Abbildung 3.2.4.2).

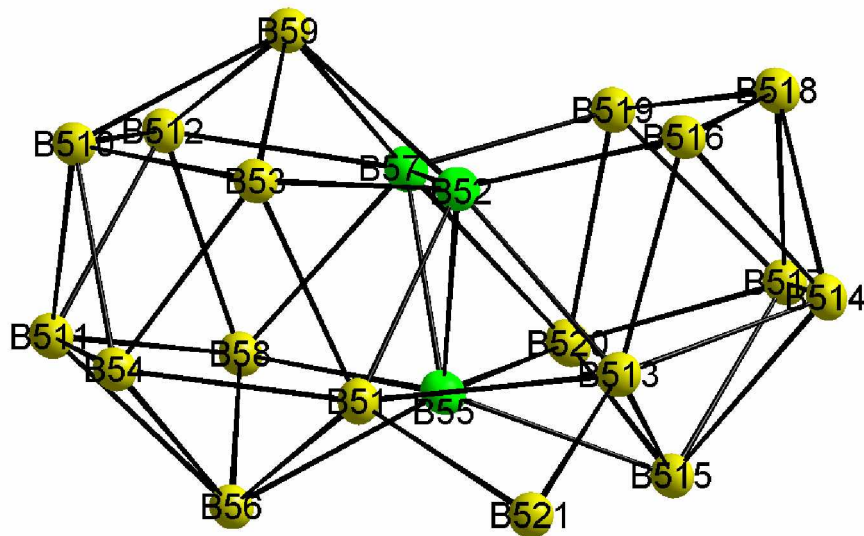


Abbildung 3.2.4.1:

B_{21} -Einheit in MgB_{12} . Die B_{21} -Einheit besteht aus einem B_{12} -Ikosaeder, einem B_{11} -Fragment und einem einzelnen B-Atom. Das B_{12} -Cluster ist mit der B_{11} -Einheit über eine gemeinsame B-B-B-Dreiecksfläche (grüne B-Atome) verbunden.

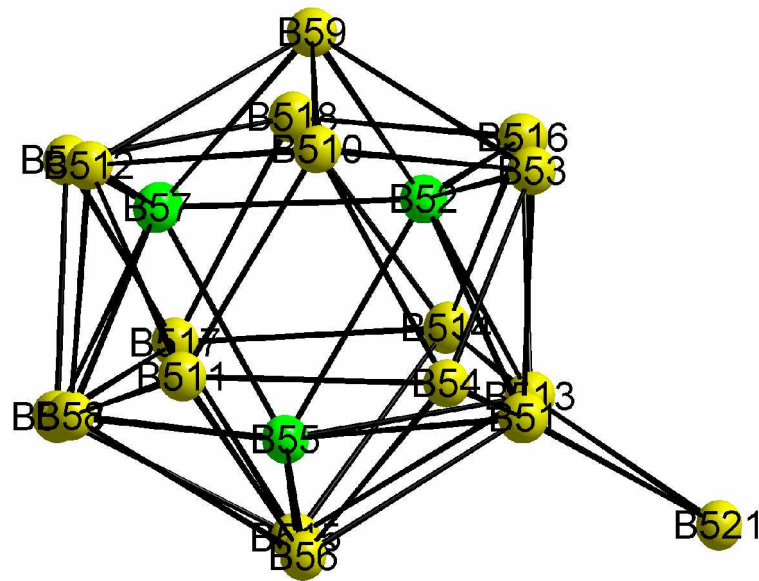


Abbildung 3.2.4.2:

Aus dieser Projektion der B_{21} -Einheit wird ersichtlich, dass sie die Punktgruppe C_1 besitzt.

Die übersichtlichste Beschreibung des B_{12} -Ikosaedergerüsts von MgB_{12} ergibt sich, wenn zur Strukturdiskussion ausschließlich die Zentren der B_{12} -Ikosaeder berücksichtigt werden. Die Zentren der B_{12} -Ikosaeder bilden lineare Stäbe (parallel zur b -Achse) von eckenverknüpften trigonalen Bipyramiden (Abbildung 3.2.4.3). Innerhalb der Stäbe sind die Basisflächen benachbarter trigonaler Bipyramiden zueinander jeweils um 180° gedreht (C_2 -Achse, die die 180° -Drehung beschreibt, verläuft senkrecht zu den Basisflächen der Bipyramiden). Die Beschreibung der Orientierung der Stäbe zueinander ist unter Verwendung des Konzepts von Stabpackungen möglich [55]. Gemäß dieser Terminologie resultiert, dass die Stäbe eine leicht verzerrte hexagonale Packung bilden (Abbildung 3.2.4.4). Die trigonalen Bipyramiden benachbarter Stäbe sind nun so zueinander orientiert, dass sich eine leicht verzerrte hexagonal primitive Packung von trigonalen Bipyramiden ergibt. Sämtliche trigonal prismatische Lücken dieser Packung werden von B_{21} -Einheiten besetzt (Abbildungen 3.2.4.5 und 3.2.4.6).

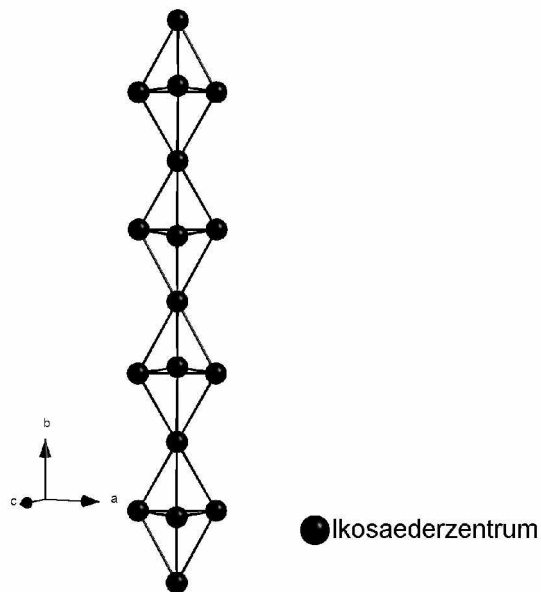


Abbildung 3.2.4.3:

Die Zentren der B_{12} -Ikosaeder bilden trigonale Bipyramiden. Diese sind eckenverknüpft, so dass sich unendliche Stäbe ergeben. Die Stäbe trigonaler Bipyramiden verlaufen entlang der b-Achse.

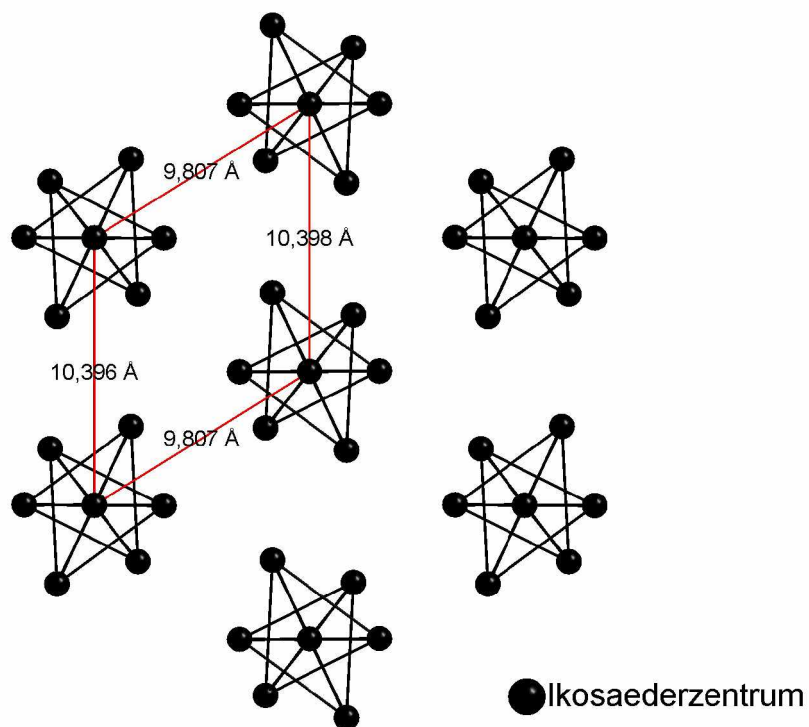


Abbildung 3.2.4.4:

Die Stäbe eckenverknüpfter trigonaler Bipyramiden bilden eine leicht verzerrte hexagonale Stabpackung.

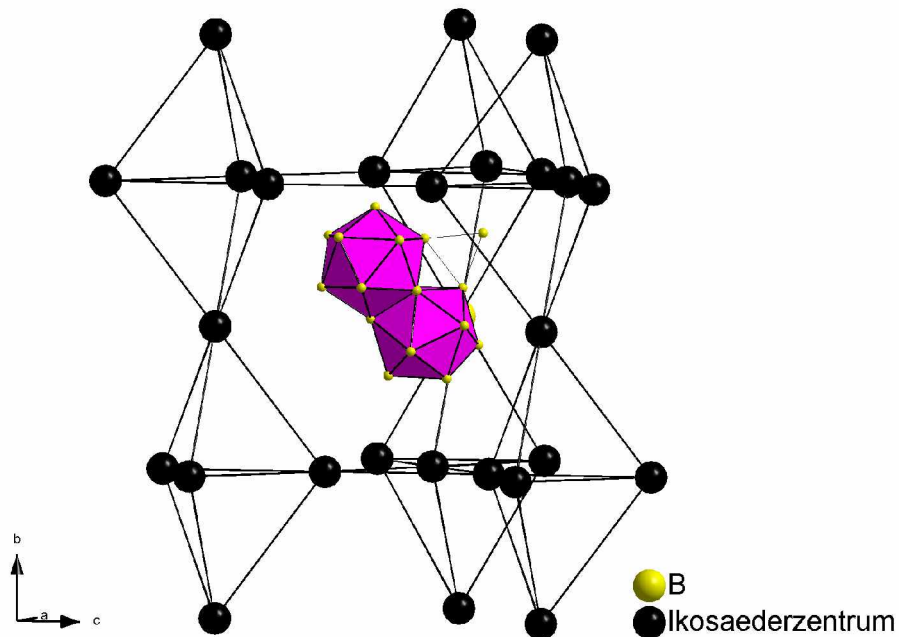


Abbildung 3.2.4.5:

Die B_{12} -Einheiten (rosa) werden von den trigonalen Bipyramiden leicht verzerrt trigonal prismatisch koordiniert.

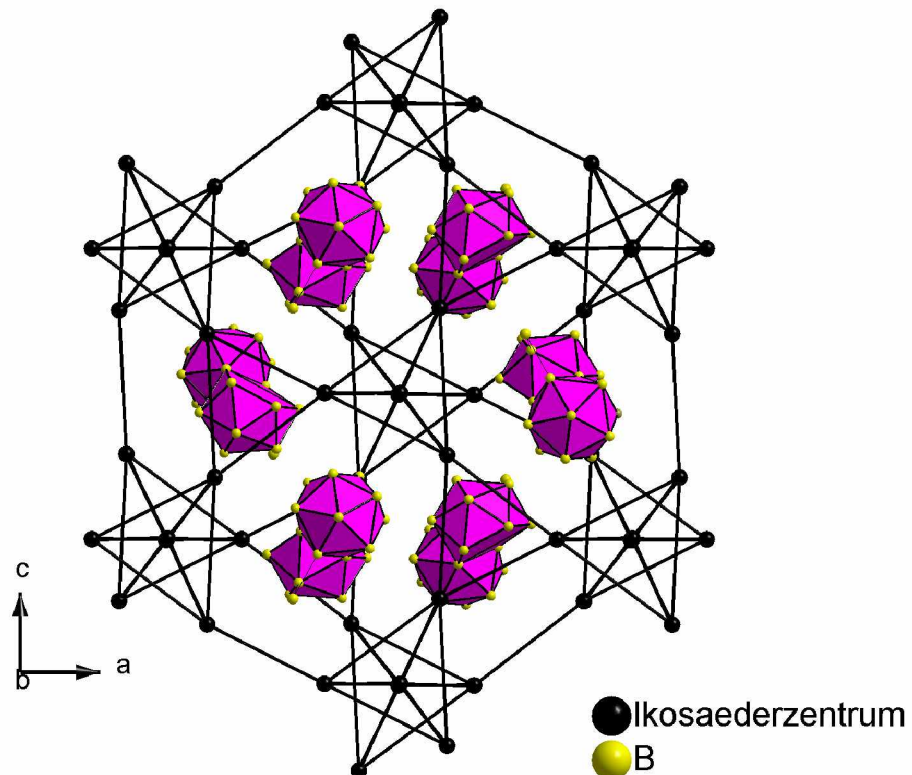


Abbildung 3.2.4.6:

Die trigonalen Bipyramiden bilden eine leicht verzerrte hexagonal primitive Packung. Sämtliche trigonal prismatische Lücken dieser Packung sind mit B_{12} -Einheiten (rosa) besetzt.

Entsprechend der trigonal pyramidalen Anordnung der Ikosaeder in MgB_{12} gibt es zwei Sorten von Ikosaedern, die sich bezüglich des Musters ihrer kovalenten exohedralen 2e2c B-B-Bindungen unterscheiden. Der eine Ikosaedertypus bildet die Basisfläche der trigonalen Bipyramide. Jedes Ikosaeder der Basisfläche ist über kovalente 2e2c B-B-Bindungen mit den anderen beiden Ikosaedern der Basisfläche und mit den beiden Ikosaedern verbunden, die die Spitzen der trigonalen Bipyramide bilden. Außerdem bildet es kovalente 2e2c B-B-Bindungen mit zwei weiteren B_{12} -Ikosaedern, die jeweils Teil der Basisfläche von zwei benachbarten trigonalen Bipyramiden sind und mit sechs B_{21} -Einheiten. Insgesamt resultieren für diesen Ikosaedertypus zwölf exohedrale 2e2c B-B-Bindungen. Der andere Ikosaedertypus bildet die Spitze der trigonalen Bipyramide. Er ist über kovalente 2e2c B-B-Bindungen mit den sechs Ikosaedern der darunter und darüber (Blickrichtung entlang der b-Achse) liegenden Basisflächen der trigonalen Bipyramiden verbunden. Außerdem bildet er jeweils eine B-B-Bindung mit sechs benachbarten B_{21} -Einheiten. Somit ergeben sich auch für diesen Ikosaedertypus insgesamt zwölf exohedrale 2e2c B-B-Bindungen.

Innerhalb der B_{21} -Einheiten gibt es nur ein Muster kovalenter exohedraler B-B-Bindungen. Alle B_{21} -Einheiten bilden 17 exohedrale Bindungen, zwölf Bindungen zu zwölf unterschiedlichen Ikosaedern und fünf Bindungen zu fünf unterschiedlichen B_{21} -Einheiten (Abbildung 3.2.4.7). Die B-Atome der B_{21} -Einheit, die die B-B-B-Dreiecksfläche bilden (B52, B55, B57), und die B-Atome (B51, B513), die direkt mit dem einzelnen B-Atom (B521) verbunden sind, tätigen keine Bindungen außerhalb ihrer Einheit.

Das einzelne B-Atom (B521) der B_{21} -Einheit wird tetraedrisch von zwei B-Atomen (B51, B531) der B_{21} -Einheit und von zwei Ikosaederspitzen (B12, B41) koordiniert (Abbildung 3.2.4.7). Dieses Bindungsmuster lässt sich entweder mit einer Mehrzentren-Bindung mit B513 und B51 oder mit einer negativen Ladung von B521 erklären. Eine Mehrzentren-Bindung würde dafür sprechen, dass B521 formal als Teil des kondensierten Bor-Clusters angesehen werden muss. Um über das Bindungsmuster von B521 Aufschluss zu erhalten, müssen Differenz Fourier Synthesen angefertigt werden. Im Folgenden wird das Atom B521 weiterhin als Teil des kondensierten Bor-Clusters aufgefasst.

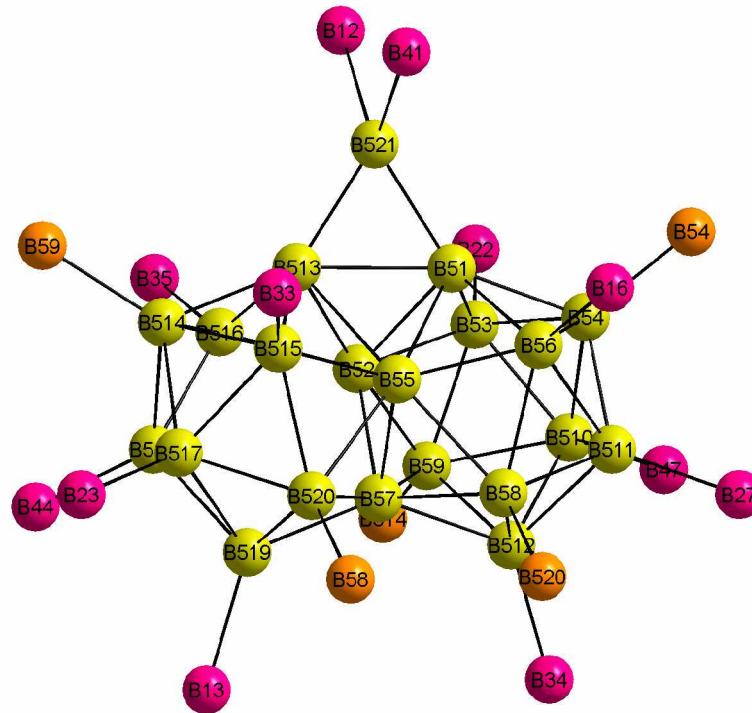


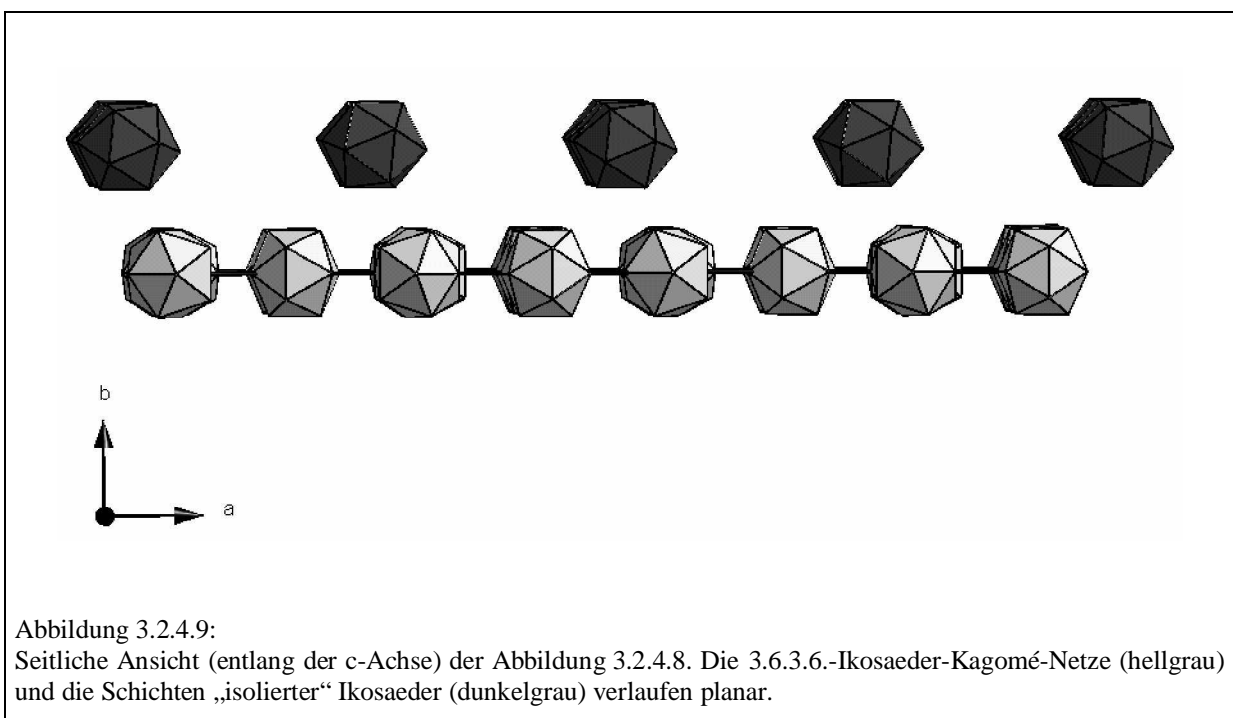
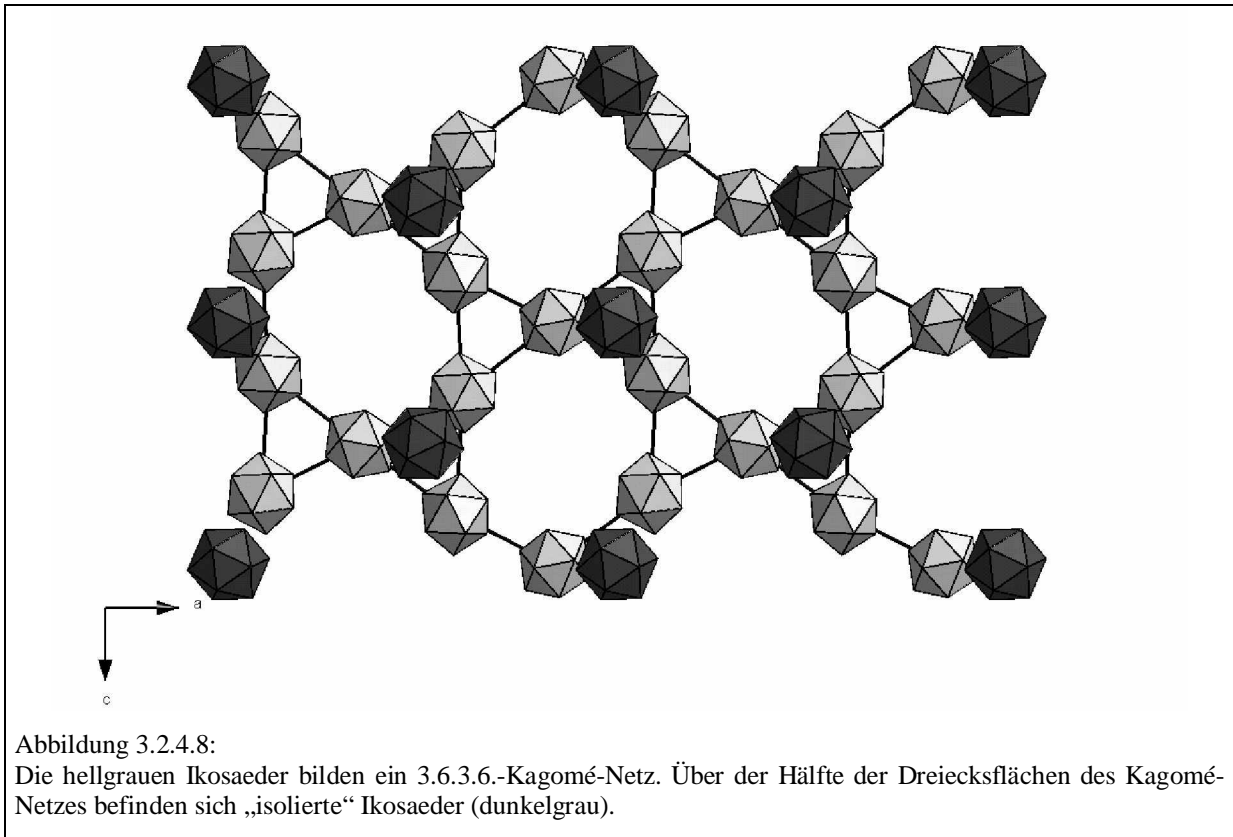
Abbildung 3.2.4.7:

Die B_{21} -Einheit tätigt 17 exohedrale B-B Bindungen (die B-Atome, die mit der B_{21} -Einheit verbunden sind, sind rosa und orange gekennzeichnet). Die orangen B-Atome sind Atome verschiedener B_{21} -Einheiten, die rosa B-Atome sind Atome verschiedener Ikosaeder.

Wie im nächsten Abschnitt diskutiert wird, lässt sich das B_{12} -Ikosaedernetzwerk von MgB_{12} auch über ein Schichtenmodell beschreiben:

In MgB_{12} können B_{12} -Ikosaeder in die Ebene eines 3.6.3.6.-Kagomé-Netzes [56] positioniert werden. In einer darüber liegenden Schicht befinden sich zusätzliche Ikosaeder, die über der Hälfte der von drei Ikosaedern gebildeten Dreiecksflächen des Kagomé-Netzes platziert sind (Abbildungen 3.2.4.8 und 3.2.4.9). Die nächstfolgende Schicht stellt nun wieder ein 3.6.3.6.-Kagomé-Netz von B_{12} -Ikosaedern (Abbildung 3.2.4.10) dar. Der Schichtaufbau lässt sich also so verstehen, dass sich zwischen zwei Ikosaeder-Kagomé-Netzen Schichten „isolierter“ Ikosaeder befinden. Die Stapelung der 3.6.3.6-Ikosaeder-Kagomé-Netze erfolgt dabei in der Art, dass benachbarte Kagomé-Netze durch das Symmetrieelement der 2_1 -Schraubenachse ineinander überführt werden können (Abbildung 3.2.4.10). Die 2_1 -Schraubenachse verläuft parallel zur b-Achse und schneidet die durch drei Ikosaeder aufgespannte Dreiecksfläche des Kagomé-Netzes im Schwerpunkt. Die Packungsvariante der Schichten „isolierter“ Ikosaeder kann dann als hexagonal primitiv aufgefasst werden, wenn die Eigensymmetrie der Ikosaeder

unberücksichtigt bleibt. Andernfalls ist auch hier die 2_1 -Schraubenachse das Symmetrielement, mit der benachbarte Schichten „isolierter“ Ikosaeder ineinander überführt werden können.



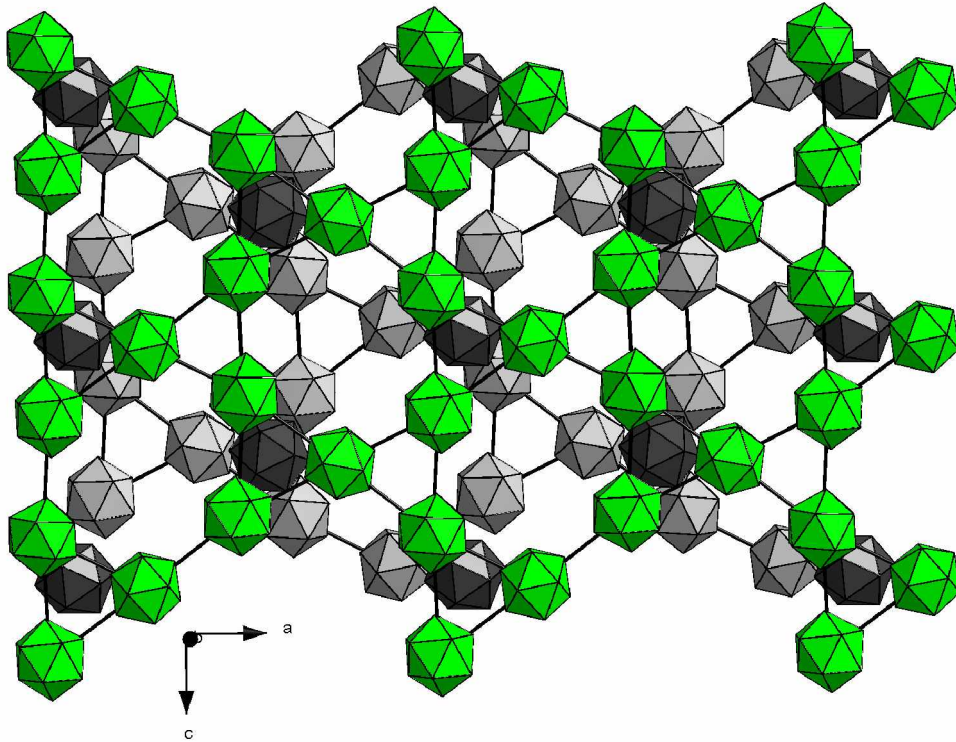


Abbildung 3.2.4.10:

Benachbarte 3.6.3.6.-Ikosaeder-Kagomé-Netze (hellgraue Ikosaeder und grüne Ikosaeder) lassen sich durch das Symmetrieelement der 2_1 -Schraubenachse ineinander überführen. Die Packungsvariante der Schichten „isolierter“ Ikosaeder kann dann als hexagonal primitiv aufgefasst werden, wenn die Eigensymmetrie der Ikosaeder unberücksichtigt bleibt. Andernfalls ist auch hier die 2_1 -Schraubenachse das Symmetrieelement, mit der benachbarte Schichten „isolierter“ Ikosaeder ineinander überführt werden können. In dieser Abbildung ist nur eine Schicht „isolierter“ Ikosaeder dargestellt.

In dem Ikosaedernetzwerk von MgB_{12} liegen große Hohlräume vor, die als Zentren von regulären gekappten Tetraedern angesehen werden können, deren Ecken von B_{12} -Ikosaedern besetzt sind. In diesen Hohlräumen befinden sich die B_{21} -Cluster (Abbildungen 3.2.4.11 und 3.2.4.12). Ebenso wie die „isolierten“ Ikosaeder sind damit auch die B_{21} -Einheiten zwischen zwei benachbarten 3.6.3.6.-Ikosaeder-Kagomé-Netzen (Abbildung 3.2.4.12) platziert.

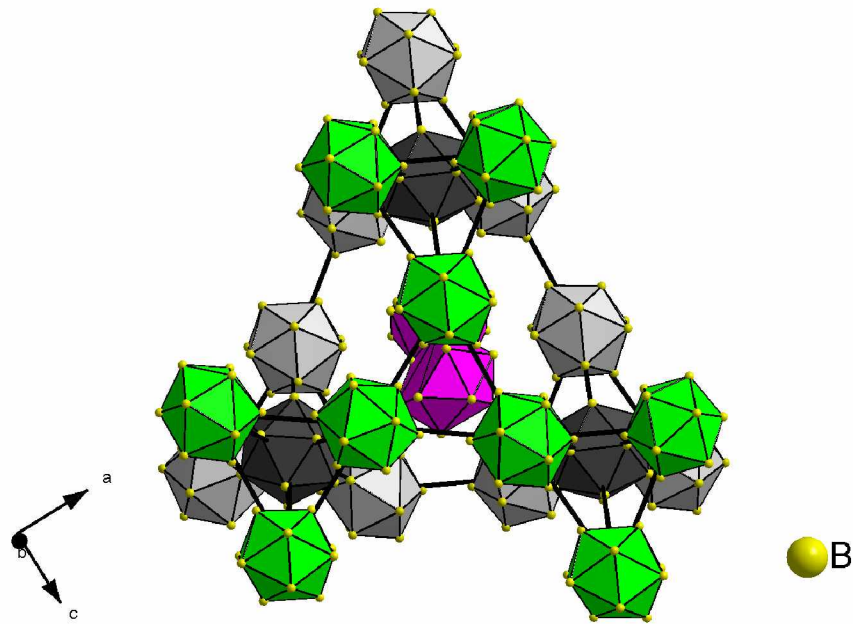


Abbildung 3.2.4.11:
Positionierung der B_{21} -Einheit (rosa).

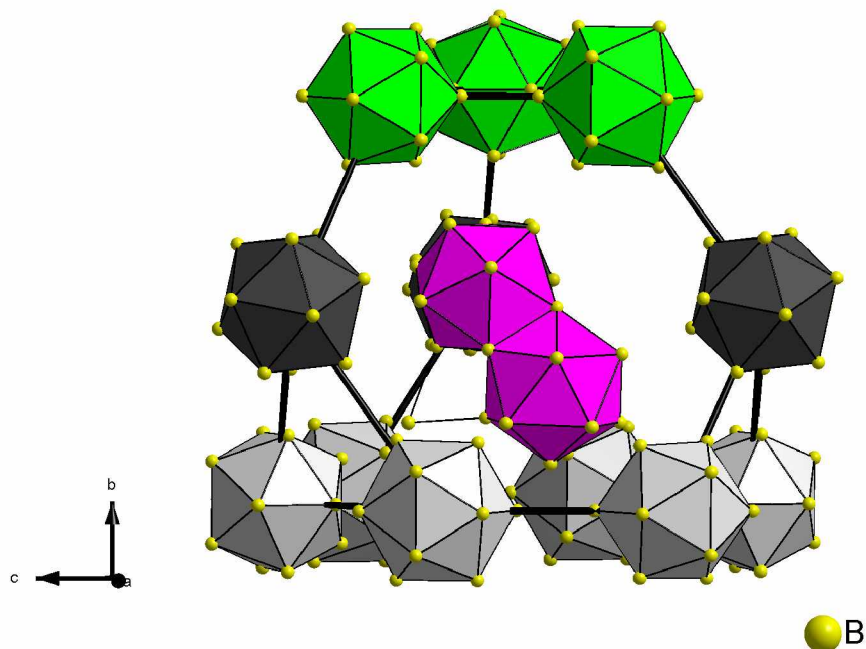


Abbildung 3.2.4.12:
Positionierung der B_{21} -Einheit (rosa). Die Hohlräume, in denen sich die B_{21} -Einheit befinden, sind Zentren von regulären gekappten Tetraedern, deren Ecken von Ikosaedern besetzt werden. Die B_{21} -Einheit wie auch die „isolierten“ Ikosaeder (dunkelgrau) befinden sich zwischen zwei benachbarten 3.6.3.6.-Ikosaeder-Kagomé-Netzen (grüne und hellgraue Ikosaeder).

Vergleich der Kristallstrukturen und B-B-Abstände von MgB_{12} mit $\gamma\text{-AlB}_{12}$

Trotz der offensichtlichen Ähnlichkeit der Gitterkonstanten von MgB_{12} ($a = 16,632(3) \text{ \AA}$, $b = 17,802(4) \text{ \AA}$, $c = 10,396(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) und $\gamma\text{-AlB}_{12}$ [57] ($a = 16,573(4) \text{ \AA}$, $b = 17,510(3) \text{ \AA}$, $c = 10,144(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) besitzen die beiden Phasen unterschiedliche Raumgruppen (Raumgruppe von $\gamma\text{-AlB}_{12}$: $P2_12_12_1$) und Borgerüste. In $\gamma\text{-AlB}_{12}$ liegen neben B_{12} -Ikosaedern nicht B_{21} -Defektdoppelikosaeder, sondern B_{20} -Defektdoppelikosaeder vor. Dabei wird zwischen zwei B_{20} -Varianten unterschieden: Die erste Variante besteht aus einem B_{12} -Ikosaeder, einem B_{10} -Fragment und einem einzelnen B-Atom. Das B_{12} -Cluster ist mit der B_{10} -Einheit über eine gemeinsame B-B-B-Dreiecksfläche verbunden (Abbildung 3.2.4.13). Die zweite Variante besteht aus zwei B_{11} -Fragmenten und einem einzelnen B-Atom. Die beiden B_{11} -Cluster sind über eine gemeinsame B-B-B-Dreiecksfläche miteinander verbunden (Abbildung 3.2.4.14). Die beiden unterschiedlichen B_{20} -Einheiten stellen somit Defektdoppelikosaeder dar, denen zwei Bor-Atome zur closo-Struktur fehlen. Borreiche Boride, die die in den Abbildungen 3.2.4.13 und 3.2.4.14 dargestellten B_{20} -Defektdoppelikosaeder aufweisen, gehören entweder dem $\alpha\text{-AlB}_{12}$ - oder dem $\gamma\text{-AlB}_{12}$ -Strukturtyp an [58]. Ein Strukturmerkmal des „ β -tetragonalen Bors“ [59] ist die Existenz von B_{22} -Doppelikosaedern. In der B_{22} -Einheit sind zwei B_{12} -Ikosaeder über eine gemeinsame B-B-B-Dreiecksfläche miteinander verbunden. Außerdem wird eine Kante der B_{22} -Einheit von einem einzelnen B-Atom überkappt. Im Bereich der borreichen Boride wurde das vollständige B_{22} -Doppelikosaeder noch nicht beobachtet.

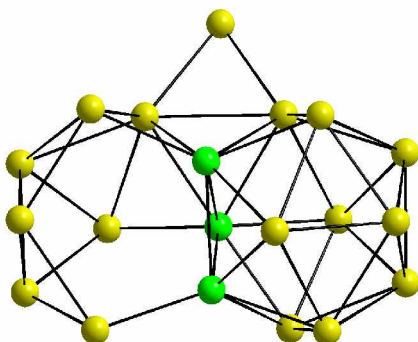


Abbildung 3.2.4.13:

1. Variante der B_{20} -Einheit in $\gamma\text{-AlB}_{12}$:

Ein B_{12} -Cluster ist mit einer B_{10} -Einheit über eine gemeinsame B-B-B-Dreiecksfläche (grüne B-Atome) verbunden. Außerdem besitzt die B_{20} -Einheit noch ein isoliertes B-Atom.

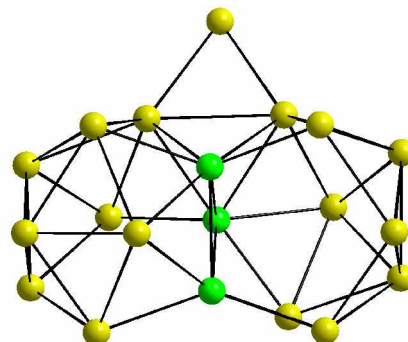


Abbildung 3.2.4.14:

2. Variante der B_{20} -Einheit in $\gamma\text{-AlB}_{12}$:

Zwei B_{11} -Cluster sind miteinander über eine gemeinsame B-B-B-Dreiecksfläche (grüne B-Atome) verbunden. Außerdem besitzt die B_{20} -Einheit noch ein isoliertes B-Atom.

Außerdem unterscheiden sich die Kristallstrukturen von MgB_{12} und $\gamma\text{-AlB}_{12}$ leicht im Aufbau des Ikosaedernetzwerks. Prinzipiell lässt sich das Ikosaedernetzwerk von $\gamma\text{-AlB}_{12}$ durch ein zu MgB_{12} analoges Schichtenmodell beschreiben. Es wechseln sich Schichten von 3.6.3.6.-Ikosaeder-Kagomé-Netzen und Schichten von „isolierten“ B_{12} -Ikosaedern ab (Abbildungen 3.2.4.15 und 3.2.4.16). Diese Schichten sind jedoch nicht, wie in MgB_{12} planar (Abbildung 3.2.4.9) sondern gewellt (Abbildung 3.2.4.16). Aufgrund des Vorliegens gewellter Ikosaederschichten in $\gamma\text{-AlB}_{12}$ lassen sich benachbarte, gleichartige Schichttypen nicht mehr durch das Symmetrieelement der 2_1 -Schraubenachse ineinander überführen.

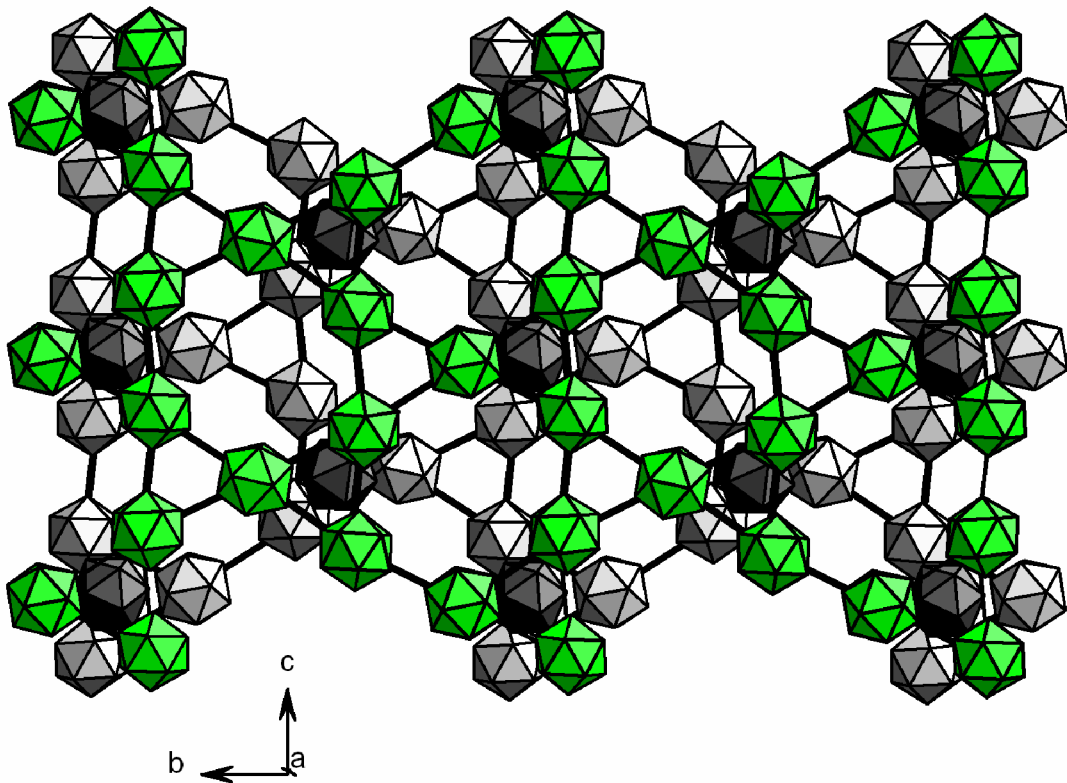


Abbildung 3.2.4.15:

Ebenso wie in MgB_{12} wechseln sich in $\gamma\text{-AlB}_{12}$ 3.6.3.6.-Ikosaeder-Kagomé-Netze (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind zwei benachbarte 3.6.3.6.-Ikosaeder-Kagomé-Netze hellgrau und grün gezeichnet) mit Schichten „isolierter“ Ikosaeder (dunkelgrau) ab. In dieser Abbildung ist nur eine Schicht „isolierter“ Ikosaeder dargestellt.

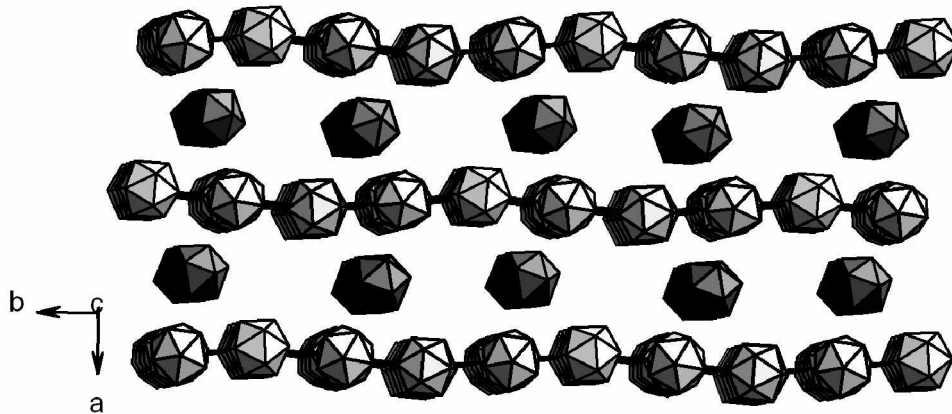


Abbildung 3.2.4.16:

Seitliche Ansicht eines Ausschnitts des Ikosaedernetzwerks von $\gamma\text{-AlB}_{12}$. Die 3.6.3.6-Ikosaeder-Kagomé-Netze (hellgrau) und die Schichten „isolierter“ Ikosaeder (dunkelgrau) sind gewellt. Die entsprechenden Struktureinheiten in MgB_{12} sind hingegen planar.

Die beiden nicht-symmetrieäquivalenten B_{20} -Einheiten in $\gamma\text{-AlB}_{12}$ und die B_{21} -Einheiten in MgB_{12} besetzen gleichartige Hohlräume. Die Hohlräume können als trigonal prismatische Lücken definiert werden, deren Ecken von trigonalen Bipyramiden gebildet werden. Die Ecken der trigonalen Bipyramiden stellen wiederum Ikosaederzentren dar (Abbildungen 3.2.4.5, 3.2.4.17 und 3.2.4.18).

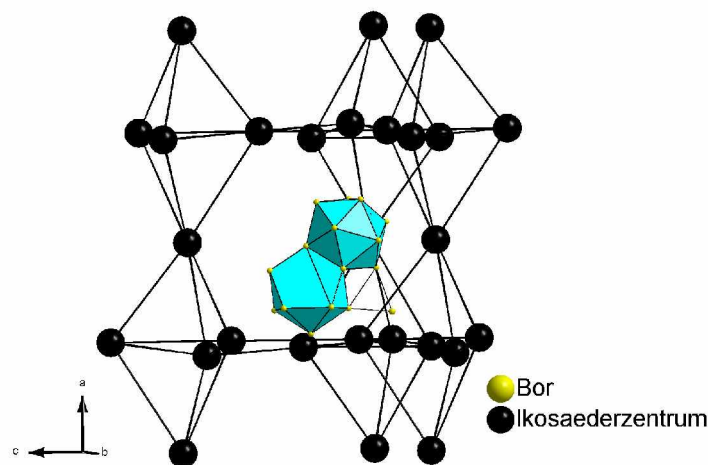


Abbildung 3.2.4.17:

In $\gamma\text{-AlB}_{12}$ wird die B_{20} -Einheit der ersten Variante (vgl. Abbildung 3.2.4.13) von trigonalen Bipyramiden leicht verzerrt trigonal prismatisch koordiniert.

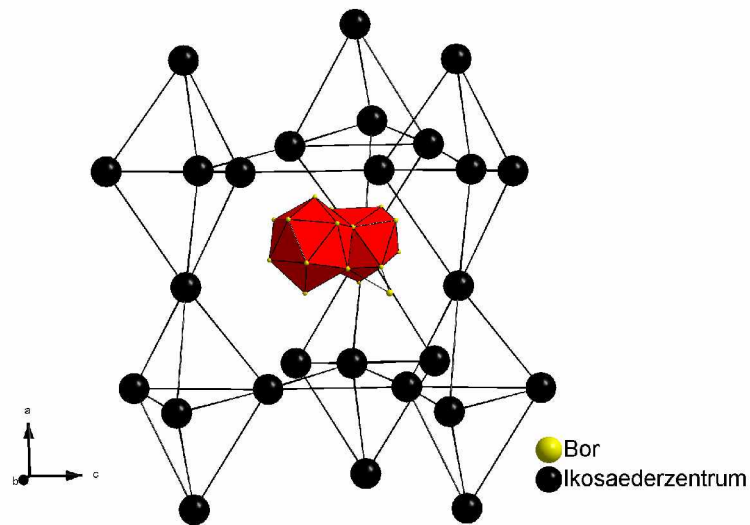


Abbildung 3.2.4.18:

In $\gamma\text{-AlB}_{12}$ wird die B_{20} -Einheit der zweiten Variante (vgl. Abbildung 3.2.4.14) von trigonalen Bipyramiden leicht verzerrt trigonal prismatisch koordiniert.

In $\gamma\text{-AlB}_{12}$ alternieren die beiden unterschiedlichen B_{20} -Fragmente entlang der a- und b-Achsen (Abbildung 3.2.4.19).

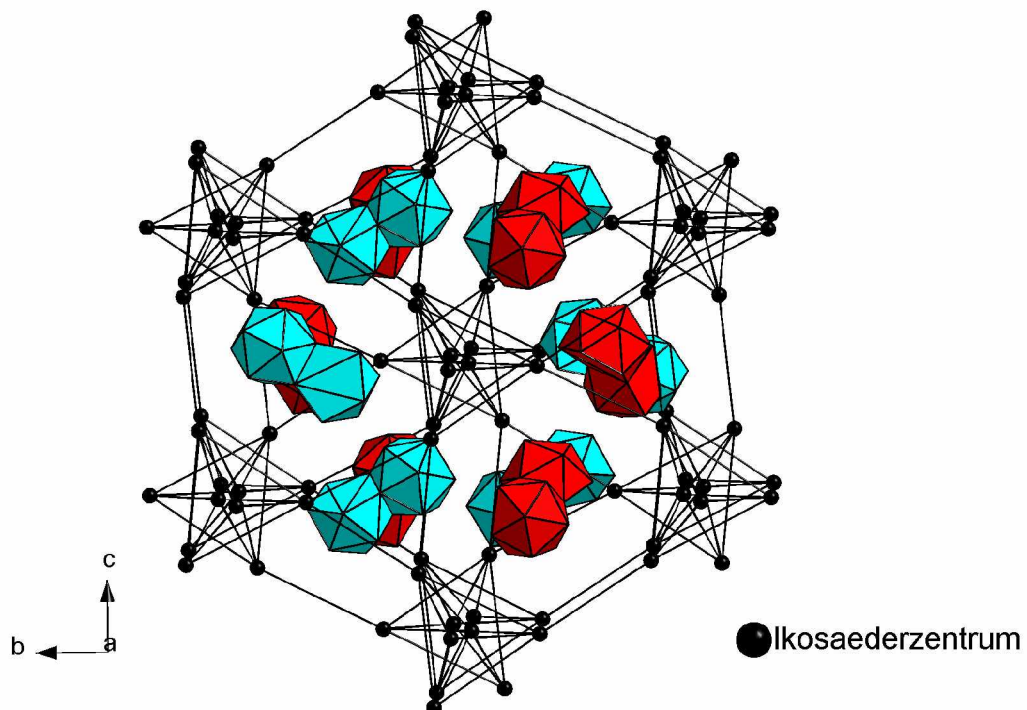


Abbildung 3.2.4.19:

Anordnung der beiden unterschiedlichen B_{20} -Einheiten (blau: 1. Variante, rot: 2. Variante) in $\gamma\text{-AlB}_{12}$ (die einzelnen B-Atome der B_{20} -Cluster sind hier nicht dargestellt).

In Tabelle 3.2.4.1 sind die direkten endohedralen und exohedralen B-B-Abstände der Bor-Cluster in MgB_{12} und $\gamma\text{-AlB}_{12}$ [57] vergleichend zusammengestellt.

Tabelle 3.2.4.1: Vergleichende Zusammenstellung direkter B-B-Abstände in MgB_{12} und $\gamma\text{-AlB}_{12}$:

Direkte endohedrale B-B-Abstände der Bor-Cluster in MgB_{12}		
	Abstandsbereich [Å]	Durchschnittlicher Abstand [Å]
Ikosaeder 1	1,699(3) - 1,925(2)	1,833
Ikosaeder 2	1,750(3) - 1,888(3)	1,798
Ikosaeder 3	1,790(2) - 1,919(2)	1,863
Ikosaeder 4	1,701(2) - 1,864(2)	1,769
B_{21} -Einheit	1,719(2) - 2,050(2)	1,834
Direkte exohedrale B-B-Abstände der Bor-Cluster in MgB_{12}		
	Abstandsbereich [Å]	Durchschnittlicher Abstand [Å]
Ikosaeder 1	1,600(3) - 2,032(2)	1,816
Ikosaeder 2	1,647(3) - 1,888(3)	1,718
Ikosaeder 3	1,725(2) - 2,032(2)	1,844
Ikosaeder 4	1,600(3) - 1,922(2)	1,723
B_{21} -Einheit	1,666(2) - 1,935(2)	1,763
Direkte endohedrale B-B-Abstände der Bor-Cluster in $\gamma\text{-AlB}_{12}$		
	Abstandsbereich [Å]	Durchschnittlicher Abstand [Å]
Ikosaeder 1	1,735(3) - 1,864(3)	1,804
Ikosaeder 2	1,745(3) - 1,878(3)	1,806
Ikosaeder 3	1,713(3) - 1,866(3)	1,784
Ikosaeder 4	1,730(3) - 1,889(3)	1,820
B_{20} -Einheit (1. Variante)	1,729(3) - 1,965(3)	1,811
B_{20} -Einheit (2. Variante)	1,726(3) - 1,976(3)	1,816
Direkte exohedrale B-B-Abstände der Bor-Cluster in $\gamma\text{-AlB}_{12}$		
	Abstandsbereich [Å]	Durchschnittlicher Abstand [Å]
Ikosaeder 1	1,602(3) - 1,864(3)	1,738
Ikosaeder 2	1,649(3) - 1,821(3)	1,739
Ikosaeder 3	1,602(3) - 1,863(3)	1,709
Ikosaeder 4	1,649(3) - 1,914(3)	1,764
B_{20} -Einheit (1. Variante)	1,649(3) - 1,914(3)	1,754
B_{20} -Einheit (2. Variante)	1,640(3) - 1,864(3)	1,757

Wie von der Strukturchemie borreicher Boride mit verknüpften Bor-Polyedern gut bekannt ist, sind die exohedralen Abstände, sofern die dreidimensionale Anordnung dies zulässt, etwas kürzer als die Bor-Bor-Bindungen im Bor-Cluster [29]. Zu begründen ist dies damit, dass die B-B-Bindungen im Bor-Cluster als Mehrzentren-Bindungen und zwischen den Bor-Clustern als normale Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen verstanden werden. Aus Tabelle 3.2.4.1 ist zu entnehmen, dass auch MgB_{12} dieser Regel gehorcht. Die B-B-Abstände in MgB_{12} liegen in einem Bereich zwischen $1,600(3) \text{ \AA}$ und $2,050(2) \text{ \AA}$. Prinzipiell sind die entsprechenden B-B-Abstände in MgB_{12} und $\gamma\text{-AlB}_{12}$ sehr ähnlich, wobei in beiden Verbindungen teilweise sehr kurze exohedrale B-B-Abstände auftreten. Der kürzeste B-B-Abstand in MgB_{12} ($1,600(3) \text{ \AA}$) tritt zwischen den Bor-Atomen B45 und B11 auf (Abbildung 3.2.4.20). Die entsprechenden Abstände in $\gamma\text{-AlB}_{12}$ betragen $1,602(3) \text{ \AA}$ und $1,649(3) \text{ \AA}$. Diese kurzen B-B-Abstände in MgB_{12} und $\gamma\text{-AlB}_{12}$ sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich keine Mg- bzw. Al-Atome in der Umgebung der entsprechenden B-Atome befinden (entsprechendes wird beispielsweise auch in $\text{B}_{24}\text{MgC}_2$ (Kapitel 3.4) beobachtet). Es ist aber auch denkbar, dass sterische Faktoren ausschlaggebend sind. In der Literatur [60] wird der kürzeste bisher gemessene Abstand zwischen zwei B-Atomen mit $1,511(3) \text{ \AA}$ angegeben. Dieser Abstand tritt in einem Boranderivat auf, in dem vier planar angeordnete B-Atome über eine Zweielektronen-Vierzentren- π -Bindung miteinander verbunden sind.

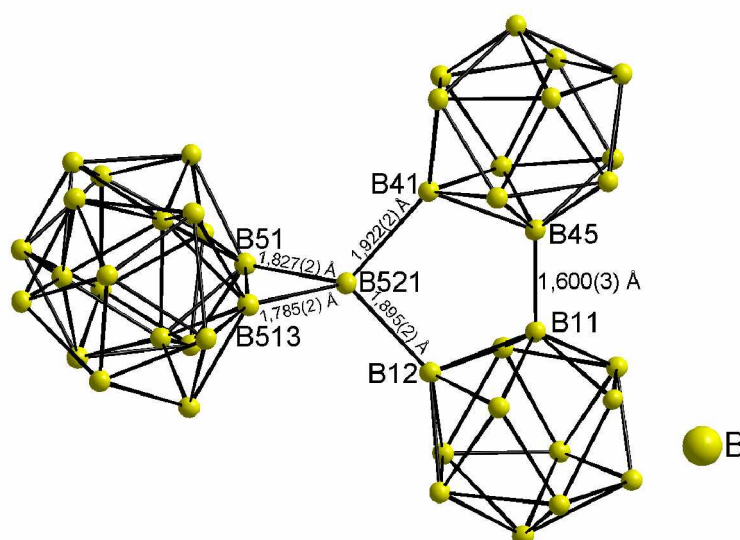


Abbildung 3.2.4.20:

In MgB_{12} ist das einzelne Bor-Atom (B521) des B_{21} -Clusters mit den Ikosaedern 1 und 4 verbunden. Mit $1,600(3) \text{ \AA}$ ist die Bindung zwischen den Bor-Atomen B45 und B11 die kürzeste B-B-Bindung in MgB_{12} .

Betrachtung der elektronischen Verhältnisse in MgB_{12} und $\gamma\text{-AlB}_{12}$

Die elektronischen Verhältnisse in MgB_{12} können dann exakt beschrieben werden, wenn über MO-Berechnungen das Elektronendefizit der B_{21} -Baueinheit bestimmt wird. Unabhängig davon werden im Folgenden die elektronischen Verhältnisse in MgB_{12} auf Basis eines Modells [61] diskutiert, das Jemmis für die Stoffklasse der Borane entwickelt hat.

Nach Jemmis müssen zur idealen Stabilisierung des Borskeletts polyedrischer Borane $m + n + o + p - q$ Elektronenpaare zur Verfügung stehen. Dabei beschreibt „m“ die Anzahl der kondensierten Polyeder, „n“ die Anzahl der Boratome des Skeletts und „o“ die Anzahl einzelner Bor-Atome des polyedrischen Borans. Der Buchstabe „p“ steht für die Anzahl der zur closo-Struktur fehlenden Bor-Atome und „q“ beschreibt die Anzahl der eine B-B-B-Dreiecksfläche überkappenden Bor-Atome. Bei Anwendung der mnopq-Regel auf das B_{21} -Skelett in MgB_{12} ergibt sich, dass zu dessen Stabilisierung idealerweise 25 Elektronenpaare ($m = 2$; $n = 21$; $o = 1$; $p = 1$; $q = 0$) benötigt werden. Werden außerdem die 17 kovalenten exohedralen 2e2c B-B-Bindungen der B_{21} -Einheit berücksichtigt, so sind zu deren Elektroneutralität insgesamt 67 Elektronen erforderlich. Tatsächlich werden von den 21 Bor-Atomen aber nur 63 Valenzelektronen zur Verfügung gestellt, so dass die B_{21} -Einheit ein Defizit von vier Elektronen besitzt. Des Weiteren ergibt sich nach den Regeln von Longuet-Higgins und Roberts [20] für jedes B_{12} -Ikosaeder ein Defizit von zwei Elektronen. In der Elementarzelle von MgB_{12} befinden sich 16 B_{12} -Einheiten und acht B_{21} -Einheiten, so dass insgesamt 64 Elektronen ($16 \times 2 + 8 \times 4 = 64$) zur optimalen Stabilisierung des Bor-Gerüsts benötigt werden. Außerdem befinden sich 29,0 Magnesium-Atome in der Elementarzelle, welche 58 Valenzelektronen liefern können. Damit wird das Bor-Netzwerk von MgB_{12} in Näherung entsprechend den aus den Regeln von Longuet-Higgins und Roberts und der mnopq-Regel resultierenden elektronischen Anforderungen stabilisiert.

Bei Anwendung der mnopq-Regel auf die beiden unterschiedlichen B_{20} -Skelette in $\gamma\text{-AlB}_{12}$ folgt, dass zu deren Stabilisierung jeweils idealerweise 25 Elektronenpaare ($m = 2$; $n = 20$; $o = 1$; $p = 2$; $q = 0$) benötigt werden. Unter Berücksichtigung der 16 kovalenten exohedralen 2e2c B-B-Bindungen der B_{20} -Einheiten sind zu deren Elektroneutralität insgesamt jeweils 66 Elektronen notwendig. Von den 20 Bor Atomen werden aber nur 60 Elektronen geliefert, so dass für jedes der beiden unterschiedlichen B_{20} -Cluster ein Defizit von sechs Elektronen resultiert. Dieses Elektronendefizit wurde von Higashi durch MO-Berechnungen bestätigt [57]. In der Elementarzelle von $\gamma\text{-AlB}_{12}$ befinden sich 16 B_{12} -Einheiten und acht

B₂₀-Einheiten, so dass zur optimalen Stabilisierung des Borgerüsts insgesamt 80 Elektronen notwendig sind ($16 \times 2 + 8 \times 6 = 80$). Des Weiteren befinden sich 25,2 Aluminium-Atome in der Elementarzelle, welche 75,6 Elektronen liefern. Damit wird auch das Bor-Netzwerk von γ -AlB₁₂ in guter Näherung den elektronischen Anforderungen entsprechend stabilisiert.

Damit können auch Überlegungen angestellt werden, weshalb MgB₁₂ und γ -AlB₁₂ unterschiedliche Bor-Netzwerke besitzen: In γ -AlB₁₂ liegt eine „Aluminiumkette“ der Struktur Al(4)-Al(11)-Al(6)-Al(10)-Al(5)-Al(9)-Al(8)-Al(7) vor [57]. Außerdem gibt es noch drei „isolierte“ Al-Lagen. Alle Al-Lagen sind vierzählig. Wird streng nach dem Ionenradius von Mg²⁺ (0,72 Å [62]) geurteilt, so könnten bei Besetzung der Al-Lagen der „Aluminiumkette“ mit Magnesium aufgrund des Abstandsmusters (Tabelle 3.2.4.2) maximal sechs Lagen voll besetzt werden. Insgesamt könnten auf diesen Positionen dann 24 Mg-Atome pro Elementarzelle untergebracht werden. Unter weiterer Annahme der Vollbesetzung der drei „isolierten“ Al-Lagen mit Magnesium ergäben sich insgesamt 36 Mg-Atome pro Elementarzelle. Diese würden 72 Elektronen an das Bor-Gerüst von γ -AlB₁₂ liefern können, das zur optimalen Stabilisierung aber 80 Elektronen benötigt (vgl. oben). Damit würde Magnesium im optimalen Fall der Vollbesetzung der entsprechenden Lagen immer noch weniger Elektronen liefern können als es Aluminium in γ -AlB₁₂ mit 75,6 Elektronen (vgl. oben) tatsächlich tut. Grundsätzlich wären wohl auch weitere in Tabelle 3.2.4.2 aufgeführte Abstände zwischen zwei Lagen, wie beispielsweise 2,136(4) Å, zu kurz für eine Simultanbesetzung mit Magnesium, da der kürzeste bisher beobachtete Mg-Mg-Abstand in Magnesiumboriden bzw. -boridcarbiden bei 2,611(3) Å (MgB₁₇ (Kapitel 3.2.4.2)) liegt.

Tabelle 3.2.4.2: Kürzeste Al-Al-Abstände in γ -AlB₁₂ [57]:

	Besetzungsfaktoren	Abstand [Å]
Al(4) - Al(11)	0,52 - 0,07	2,417(9)
Al(5) - Al(9)	0,75 - 0,19	2,136(4)
Al(5) - Al(10)	0,75 - 0,19	2,238(5)
Al(6) - Al(10)	0,76 - 0,19	1,186(5)
Al(6) - Al(11)	0,76 - 0,07	2,257(9)
Al(7) - Al(8)	0,51 - 0,44	0,786(3)
Al(8) - Al(9)	0,44 - 0,19	2,373(4)

Jüngste Forschungsarbeiten in unserer Arbeitsgruppe ergaben Einkristalle einer neuen binären Al-B-Verbindung der Stöchiometrie AlB₁₇ [63]. Die Borgerüste von AlB₁₇ und MgB₁₂ erwiesen sich als identisch. Analog zu MgB₁₂ liegen in AlB₁₇ pro Elementarzelle 16 B₁₂-Einheiten und acht B₂₁-Einheiten vor, so dass ein Defizit von 64 Elektronen pro Elementarzelle resultiert (vgl. oben). In der Elementarzelle befinden sich 21,13 Aluminiumatome, die 63,39 Elektronen liefern. Auch hier stimmt also der über die mnopq-Regel vorausgesagte optimale Aluminium-Gehalt mit dem realen Aluminium-Gehalt in sehr guter Näherung überein.

Diskussion der Magnesium-Positionen in MgB₁₂

Die Mg1- und Mg12-Lagen befinden sich in demselben Hohlraum (Abbildung 3.2.4.21). Der Abstand zwischen Mg1 und Mg12 beträgt etwa 0,25 Å, so dass eine Simultanbesetzung beider Lagen nicht möglich ist (Ionenradius Mg²⁺ = 0,72 Å [62]). Die Besetzungsfaktoren von Mg1 bzw. Mg12 liegen bei 0,77(3) bzw. 0,07(3). Da die deutlich unterbesetzte Mg12-Lage und nicht die höher besetzte Mg1-Lage eine anisotrope Elektronendichteverteilung aufweist (Abbildung 3.2.4.21), ist die Mg12-Lage kein „Elektronendichteverteilungs-Artefakt“. Magnesium ist somit innerhalb dieses Hohlraums über zwei Splitlagen fehlgeordnet. Die Bor-Koordinationspolyeder von Mg1 und Mg12 sind äquivalent, wobei sich jeweils die Bor-Koordinationszahl 14 ergibt. Mg1 wie auch Mg12 werden von einer Dreiecksfläche des Ikosaeders 1 (B16, B16, B18), von einer Dreiecksfläche des Ikosaeders 4 (B41, B41, B42) und von jeweils vier gleichen B-Atomen (B51, B54, B56, B521) zweier unterschiedlicher B₂₁-Einheiten koordiniert.

Auch die Mg4- und Mg11-Lagen befinden sich in nur einem Hohlraum (Abbildung 3.2.4.22). Der Abstand zwischen Mg4 und Mg11 beträgt etwa 0,411 Å so dass eine Simultanbesetzung beider Lagen nicht möglich ist (Ionenradius Mg²⁺ = 0,72 Å). Die Besetzungsfaktoren von Mg4 bzw. Mg11 liegen bei 0,28(3) bzw. 0,08(5). Die Temperaturfaktoren von Mg4 und Mg11 sind unauffällig. Magnesium ist somit innerhalb dieses Hohlraums über zwei Splitlagen fehlgeordnet. Die Bor-Koordinationspolyeder von Mg4 und Mg11 sind äquivalent. Es ergibt sich jeweils die Bor-Koordinationszahl 14 (Abbildung 3.2.4.22). Mg4 wie auch Mg11 werden dabei von einer Dreiecksfläche des Ikosaeders 1 (B12, B12, B15), von einer Dreiecksfläche des Ikosaeders 2 (B22, B22, B25) und von jeweils vier gleichen B-Atomen (B51, B53, B54, B521) zweier unterschiedlicher B₂₁-Einheiten koordiniert.

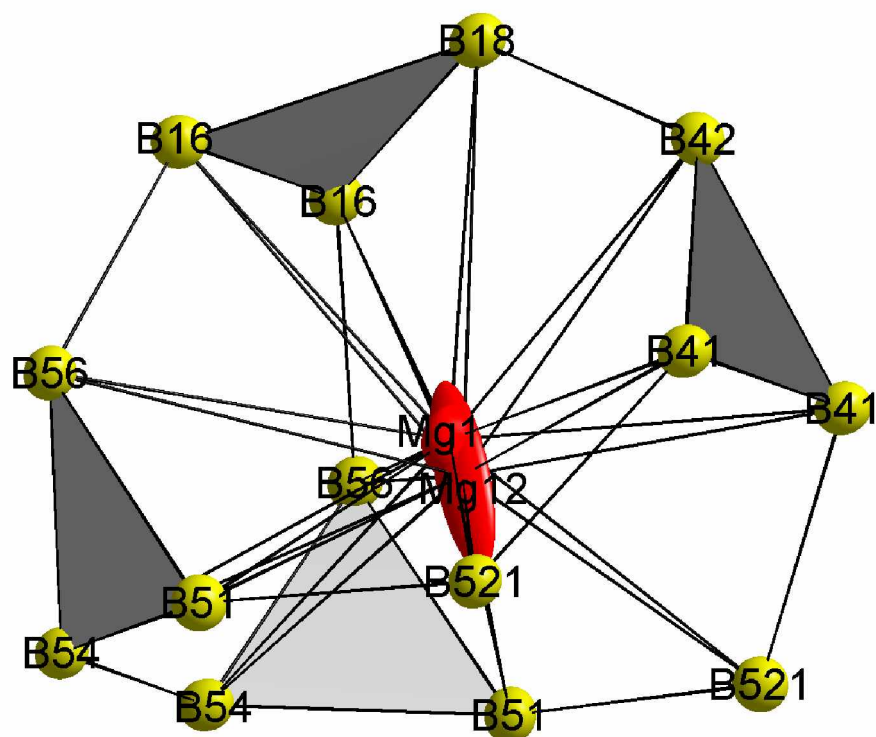


Abbildung 3.2.4.21:
B-Koordinationspolyeder von Mg1 und Mg12.

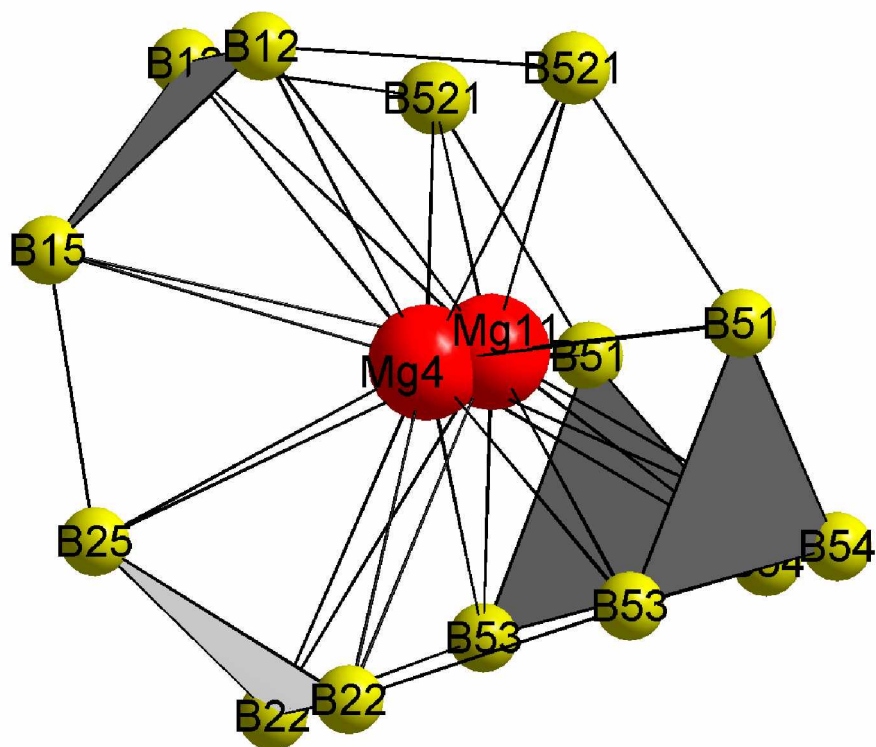


Abbildung 3.2.4.22:
B-Koordinationspolyeder von Mg4 und Mg11.

Weiterhin befinden sich die Mg5-, Mg9- und Mg10-Lagen in nur einem Hohlraum (Abbildung 3.2.4.23). Mg5 und Mg9 weisen einen Abstand von 0,412 Å auf, Mg9 und Mg10 haben einen Abstand von 0,63(5) Å und der Abstand von Mg5 und Mg10 beträgt 1,03(3) Å. Pro Hohlraum kann also nur eine der drei Lagen besetzt werden (Ionenradius $\text{Mg}^{2+} = 0,72 \text{ Å}$). Die Besetzungsfaktoren liegen bei 0,42(6) für Mg5, bei 0,41(7) für Mg9 und bei 0,13(3) für Mg10. Mg9 zeigt eine erhöhte thermische Schwingung. Aus Abbildung 3.2.4.24 ist ersichtlich, dass die deutliche Unterbesetzung der Mg10-Lage wahrscheinlich kein Resultat der anisotropen Elektronendichteverteilung des benachbarten Mg9-Atoms ist. Somit ist Magnesium vermutlich innerhalb dieses Hohlraums über drei Splitlagen fehlgeordnet. Mg5 und Mg10 weisen jeweils die Bor-Koordinationszahl zwölf auf, wobei ihre B-Koordinationspolyeder nicht äquivalent sind (Mg5: eine Dreiecksfläche des Ikosaeders 3 (B32, B33, B35), eine Dreiecksfläche des Ikosaeders 4 (B41, B43, B44), vier B-Atom einer ersten B₂₁-Einheit (B513, B514, B515, B521), zwei B-Atome einer zweiten B₂₁-Einheit (B516, B518) / Mg 10: eine Kante des Ikosaeders 4 (B41, B44), vier B-Atome einer ersten B₂₁-Einheit (B513, B514, B515, B521), sechs B-Atome einer zweiten B₂₁-Einheit (B52, B57, B59, B516, B518, B519)). Mg9 ist von Bor 15-fach koordiniert (eine Dreiecksfläche des Ikosaeders 4 (B41, B43, B44), eine Kante des Ikosaeders 3 (B33, B35), vier B-Atome einer ersten B₂₁-Einheit (B513, B514, B515, B521), sechs B-Atome einer zweiten B₂₁-Einheit (B52, B57, B59, B516, B518, B519)). Der kürzeste Mg-B-Abstand in MgB₁₂ liegt bei 2,078(18) Å und tritt zwischen Mg10 und B518 auf. Im Bereich der Magnesiumboride und -boridcarbide ([35-38, 44, diese Arbeit]) wurde bislang kein kürzerer Mg-B-Abstand beobachtet. Wird der Diskussion ein Mg^{2+} -Ionenradius von 0,72 Å und ein Bor-Atomradius von 0,82 Å [53] zugrunde gelegt, so ist der Mg-B-Abstand von 2,078(18) Å dennoch nachvollziehbar.

Mg2 weist die Bor-Koordinationszahl 16 auf, wobei das Koordinationspolyeder von einer Dreiecksfläche des Ikosaeders 1 (B13, B16, B17), von einer Dreiecksfläche des Ikosaeders 3 (B31, B33, B34) und von jeweils fünf Bor-Atomen zweier unterschiedlicher B₂₁-Einheiten (B57, B58, B512, B519, B520 bzw. B55, B56, B58, B515, B520) gebildet wird (Abbildung 3.2.4.24).

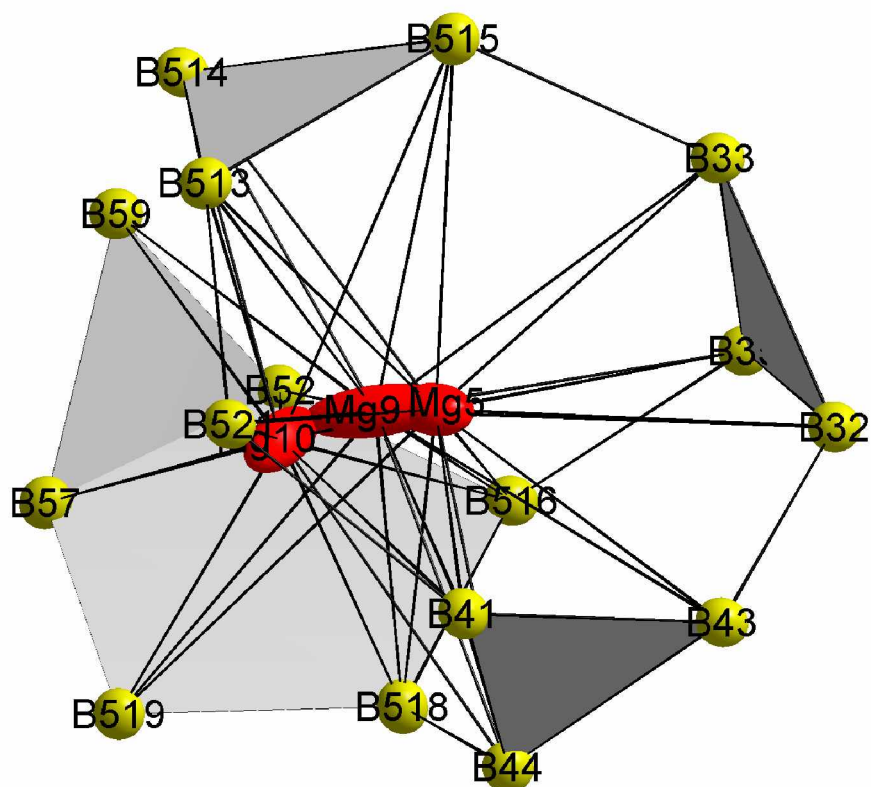


Abbildung 3.2.4.23:
B-Koordinationspolyeder von Mg5, Mg9 und Mg10.

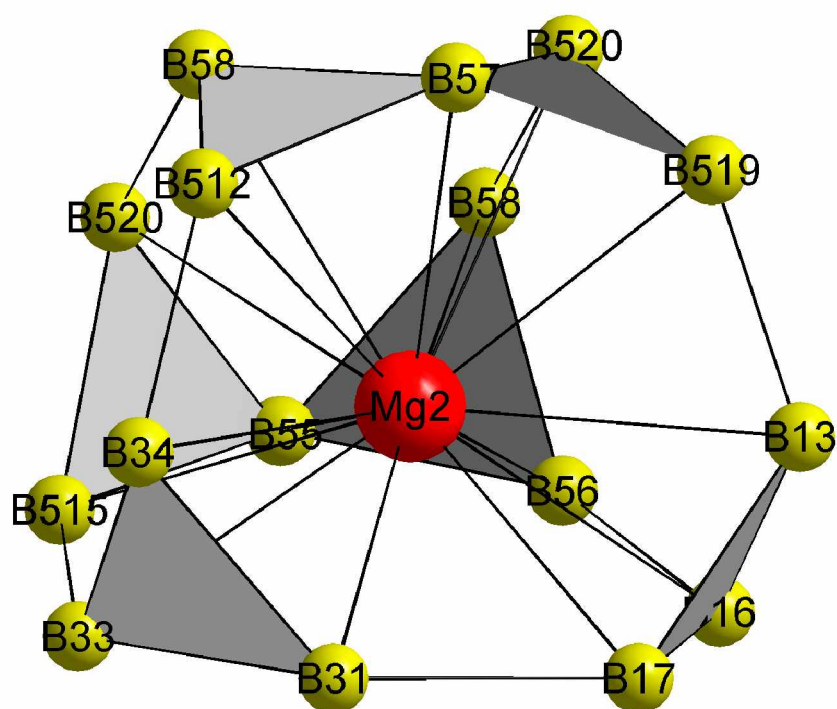


Abbildung 3.2.4.24:
B-Koordinationspolyeder von Mg_2 .

Das Atom Mg3 besitzt die Bor-Koordinationszahl 15. Das B-Koordinationspolyeder wird von jeweils einer Dreiecksfläche der Ikosaeder 1 (B12, B15, B17), 2 (B22, B25, B26) und 3 (B31, B35, B36) sowie von sechs B-Atomen (B51, B52, B53, B513, B516, B521) einer B_{21} -Einheit aufgespannt (Abbildung 3.2.4.25).

Das Atom Mg6 weist die Bor-Koordinationszahl 13 auf, wobei es dabei von jeweils einer Dreiecksfläche der Ikosaeder 2 (B22, B23, B26) und 3 (B33, B35, B36), von vier B-Atomen einer B_{21} -Einheit (B52, B53, B59, B516) sowie von drei B-Atomen einer weiteren B_{21} -Einheit (B514, B515, B517) koordiniert wird (Abbildung 3.2.4.26).

Mg7 besitzt die Bor-Koordinationszahl 14, mit einem B-Koordinationspolyeder, das von einer Dreiecksfläche des Ikosaeder 1 (B12, B13, B17), von einer Dreiecksfläche des Ikosaeders 3 (B31, B34, B35) und von jeweils vier Bor-Atomen zweier verschiedener B_{21} -Einheiten (B57, B59, B512, B519 bzw. B513, B514, B516, B521) aufgespannt wird (Abbildung 3.2.4.27).

Das Atom Mg8 besitzt die Bor-Koordinationszahl 15, wobei es dabei von jeweils einer Dreiecksfläche der Ikosaeder 1 (B16, B17, B18), 3 (B31, B32, B33) und 4 (B41, B42, B43) sowie von sechs Bor-Atomen einer B_{21} -Einheit (B51, B55, B56, B513, B515, B521) umgeben ist (Abbildung 3.2.4.28).

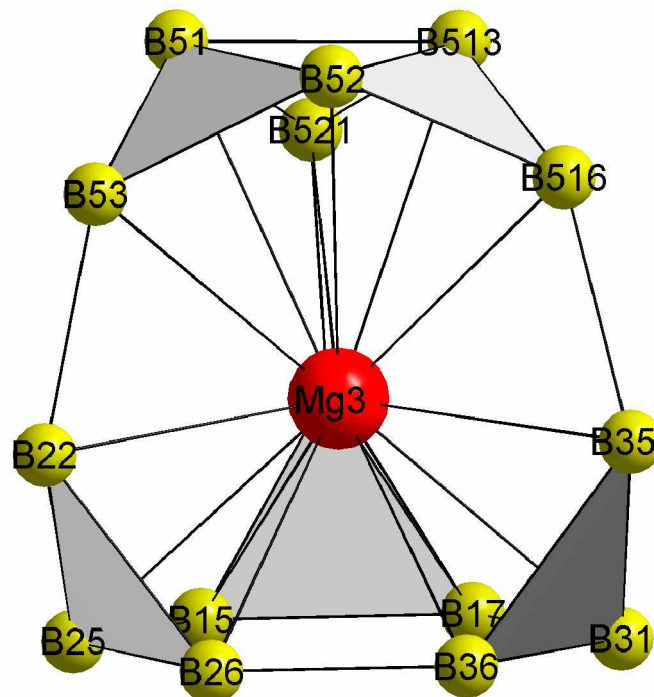


Abbildung 3.2.4.25:
B-Koordinationspolyeder von Mg3.

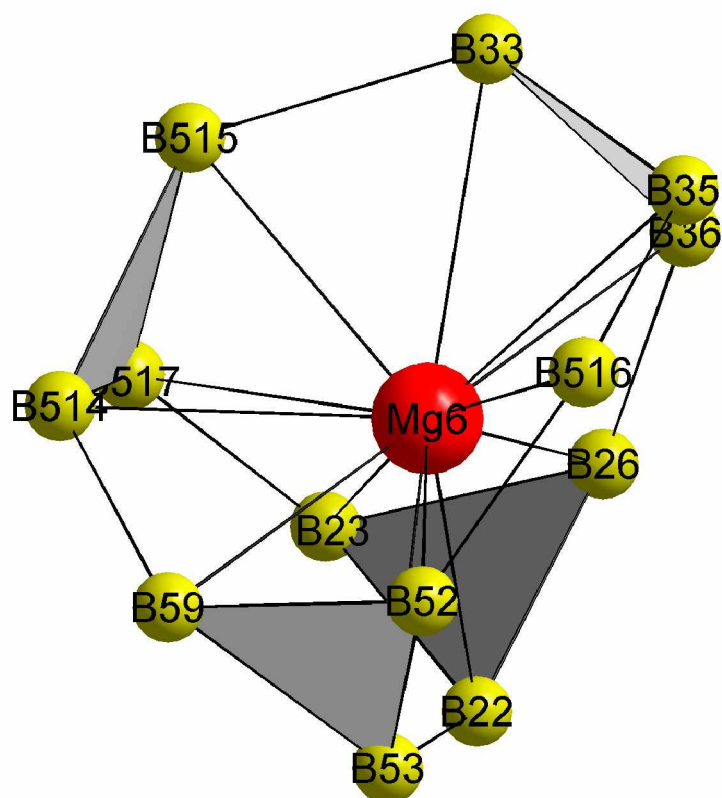


Abbildung 3.2.4.26:
B-Koordinationspolyeder von Mg6.

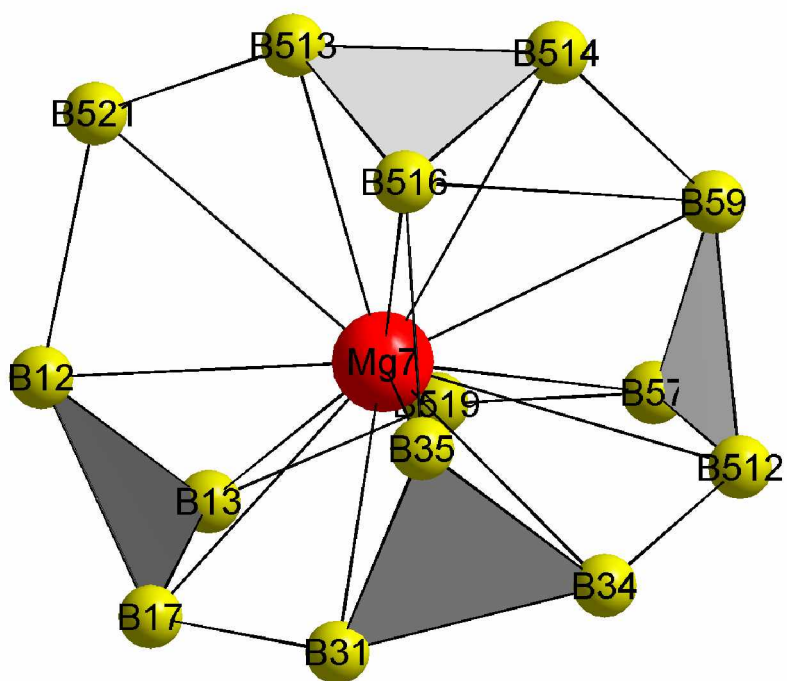


Abbildung 3.2.4.27:
B-Koordinationspolyeder von Mg7.

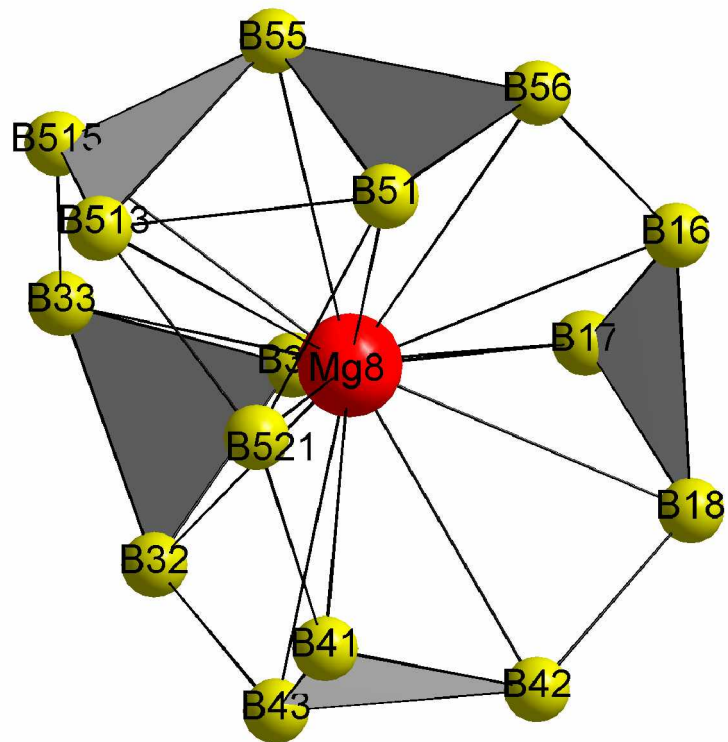


Abbildung 3.2.4.28:
B-Koordinationspolyeder von Mg8.

3.3 MgB₁₇

3.3.1 Synthese

Ein Einkristall der Zusammensetzung MgB₁₇ konnte in einer Mischung aus Kupfer, Magnesium und Bor im molaren Verhältnis 12 : 4 : 3 synthetisiert werden. Die Ausgangssubstanzen wurden zunächst vermischt und gepresst. Der Pressling (1,0 g) wurde dann in einen Tiegel aus hexagonalem Bornitrid überführt. Anschließend wurde der Tiegel durch ein Schraubgewinde verschlossen und in eine Tantalampulle eingeführt. Die Tantalampulle wurde im Lichtbogen verschlossen. Diese Arbeiten fanden unter Argon-Atmosphäre statt. Im Folgenden wurde die Tantalampulle in einem Schutzrohr mit 100 K/h auf 1600 °C erhitzt, bei 1600 °C 40 Stunden belassen, anschließend mit 10 K/h auf 800 °C und schließlich mit 100 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde die Ampulle aufgeschnitten, der Bornitridtiegel geöffnet und der darin befindliche Schmelzregulus zur Entfernung von überschüssigem Kupfer und Magnesium in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Der erhaltene MgB₁₇-Einkristall war rot-braun und von unregelmäßigem Habitus (Abbildung 3.3.1.1). Neben dem MgB₁₇-Einkristall (bzw. Einkristallen von magnesiumdotiertem β -rhomboedrischen Bor) wurden als Produkte auch Einkristalle von MgB₁₂ (Kapitel 3.2) und B₅₀Mg₃C₈ (Kapitel 3.7) sowie pulverförmige Substanzen erhalten (geschätzte Anteile: 60 Vol% MgB₁₂, 20 Vol% magnesiumdotiertes β -rhomboedrisches Bor, 5 Vol% B₅₀Mg₃C₈, 15 Vol% Pulver).



3.3.1.1: MgB₁₇-Einkristall.

3.3.2 Röntgenographische Untersuchung

Die Untersuchung des Einkristalls (IPDS I I, Fa. STOE) ergab, dass dessen Elementarzelle in der hexagonalen Aufstellung die Gitterkonstanten $a = 10,991(2) \text{ \AA}$ und $c = 24,161(4) \text{ \AA}$ besitzt und die rhomboedrische Elementarzelle durch die Parameter $a = 10,139(2) \text{ \AA}$ und $\alpha = 65,20(2)^\circ$ definiert ist. Die Metrik der Elementarzelle legte eine Ähnlichkeit zum β -rhomboedrischen Bor nahe (Raumgruppe $R\bar{3}m$, $a = 10,932(2) \text{ \AA}$ und $c = 23,819(5) \text{ \AA}$ [64]).

Die Untersuchung der Auslöschungsbedingungen zeigte, dass die Bedingung $-h + k + l = 3n$ für alle hkl-Reflexe eingehalten wird. Die Strukturlösung wurde daher in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ begonnen. Mit den Direkten Methoden (SHELXTL Version 5.1 [45]) wurde ein Strukturmodell erstellt, dessen Verfeinerung auf der Basis von 890 symmetrieunabhängigen Reflexen und 123 freien Variablen bei Zuverlässigkeitswerten von $R_1(F) = 0,0489$ und $wR_2(I) = 0,1222$ konvergierte. Die wechselseitige Freigabe der Besetzungsfaktoren der Bor-Positionen B11 und B15 zeigte, dass diese nicht vollständig besetzt sind (B11: 63,9(18) %; B15: 92(2) %). Die restlichen Bor-Positionen weisen keine signifikante Abweichungen von einer vollständigen Besetzung (97(3) % - 109(6) %) auf. Die vier Mg-Lagen sind alle unterbesetzt (Mg4: 6,7(7) %, Mg3: 7,2(17) %, Mg2: 53,3(2) %, Mg1: 91,0(11) %). Die Summe der Besetzungsfaktoren ergab die Zusammensetzung MgB_{17,41}. Für die weitere Diskussion wird jedoch weiterhin die Formel MgB₁₇ verwendet. Die erhöhten Temperaturfaktoren U_{11} und U_{22} von B1 weisen auf ein vergrößertes Schwingungsellipsoid parallel zur ab-Ebene hin. Die Temperaturfaktoren der restlichen Atome sind unauffällig.

Die vollständigen Angaben zur Strukturbestimmung sind in der Tabelle 3.3.2.1 enthalten. Die Atomlagen sowie äquivalente Temperaturfaktoren und Besetzungsfaktoren von MgB₁₇ sind in der Tabelle 3.3.2.2 zusammengestellt. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind in der Tabelle 3.3.2.3 aufgeführt und ausgewählte Abstände sind in den Tabellen 3.3.2.4 bis 3.3.2.12 aufgelistet.

Tabelle 3.3.2.1: Einzelheiten der Strukturbestimmung von MgB₁₇:

Kristallform:	unregelmäßiges, kompaktes Polyeder
Farbe des Kristalls:	rot-braun
Kristallabmessungen:	Kantenlänge: etwa 0,7 mm; Durchmesser: etwa 0,5 mm
Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	$R\bar{3}m$
Gitterkonstanten:	$a = 10,991(2) \text{ \AA}$, $c = 24,161(4) \text{ \AA}$
Anzahl der Formeleinheiten:	3
Zellvolumen:	$2527,46 \text{ \AA}^3$
Röntgendichte:	$2,557 \text{ g/cm}^3$
Röntgenstrahlung:	Mo K $_{\alpha}$ (IPDS)
Messbereich (hkl):	$-13 \leq h \leq 0$, $0 \leq k \leq 15$, $0 \leq l \leq 32$
Messbereich (2 Θ):	$5^\circ - 59^\circ$
Messtemperatur:	21°C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 14 min bei $2^\circ \varphi$ -Inkrement
Mittleres I/ σ -Verhältnis:	13,39
Gemessene Reflexe:	35288
Unabhängige Reflexe:	890 (davon 555 mit $I > 2\sigma$)
Interner R-Wert:	0,0844 ($\sigma = 0,0605$)
Schwächungskoeffizient:	$0,21 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden / SHELXTL Version 5.1
Verfeinerung:	SHELXTL Version 5.1
Restelektronendichte:	$+0,47 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $-0,36 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ($\sigma = 0,070 \text{ e}/\text{\AA}^3$)
Wichtungsfunktion:	$1 / [\sigma^2(F_0^2) + (0,0850 \cdot P)^2 + 0,00 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_0^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Zahl der Parameter:	123
R-Werte:	$R_1(F) = 0,0489$, $wR_2(I) = 0,1222$

Tabelle 3.3.2.2: Ortskoordinaten, äquivalente Temperaturfaktoren [\AA^2] und Besetzungsfaktoren von MgB₁₇:

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}	Besetzung
Mg1	6c	0	0	0,2342(1)	0,0230(7)	0,910(11)
Mg2	18h	0,1990(1)	0,8010(1)	0,1777(1)	0,0336(8)	0,533(2)
Mg3	18f	0,2876(15)	0,3333	0,3333	0,034(9)	0,072(17)
Mg4	18h	0,2080(12)	0,7920(12)	0,4121(9)	0,049(8)	0,067(7)
B1	3b	0	0	0,5	0,044(3)	1
B2	6c	0	0	0,3849(2)	0,0238(11)	1
B3	18h	0,0541(2)	0,9459(2)	0,9434(1)	0,0234(6)	1
B4	18h	0,0850(2)	0,9150(2)	0,0130(1)	0,0228(6)	1
B5	18h	0,1080(2)	0,8920(2)	0,8887(1)	0,0241(7)	1
B6	18h	0,1683(2)	0,8317(2)	0,0276(1)	0,0248(7)	1
B7	18h	0,1301(2)	0,8699(2)	0,7674(1)	0,0242(7)	1
B8	18h	0,1017(2)	0,8983(2)	0,6986(1)	0,0243(7)	1
B9	18h	0,0580(2)	0,9420(2)	0,3279(1)	0,0257(7)	1
B10	18h	0,0898(2)	0,9102(2)	0,3971(1)	0,0244(7)	1
B11	18h	0,0556(3)	0,9444(3)	0,5569(2)	0,0281(17)	0,639(18)
B12	36i	0,1742(2)	0,1726(3)	0,1741(1)	0,0246(5)	1
B13	36i	0,3183(2)	0,2929(2)	0,1281(1)	0,0242(5)	1
B14	36i	0,2625(2)	0,2180(3)	0,4182(1)	0,0259(5)	1
B15	36i	0,2387(4)	0,2531(6)	0,3468(1)	0,0239(12)	0,92(2)

Tabelle 3.3.2.3: Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von MgB₁₇:

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mg1	0,0240(8)	0,0240(8)	0,0212(11)	0	0	0,0120(4)
Mg2	0,0341(10)	0,0341(10)	0,0306(12)	0,0046(5)	-0,0046(5)	0,0156(10)
Mg3	0,031(9)	0,024(20)	0,044 (11)	0,013(11)	0,007(5)	0,012(11)
Mg4	0,050(11)	0,050(11)	0,044(13)	0,002(5)	-0,002(5)	0,024(11)
B1	0,060(4)	0,060(4)	0,013(4)	0	0	0,030(2)
B2	0,0240(15)	0,0240(15)	0,023(3)	0	0	0,0120(8)
B3	0,0232(10)	0,0232(10)	0,0223(15)	0,0004(6)	-0,0004(6)	0,0105(12)
B4	0,0239(10)	0,0239(10)	0,0214(14)	-0,0006(6)	0,0006(6)	0,0125(12)
B5	0,0237(10)	0,0237(10)	0,0240(16)	0,0016(6)	-0,0016(6)	0,0113(12)
B6	0,0252(11)	0,0252(11)	0,0227(14)	-0,0002(6)	0,0002(6)	0,0116(12)
B7	0,0243(10)	0,0243(10)	0,0224(14)	0,0000(6)	-0,0000(6)	0,0111(12)
B8	0,0252(11)	0,0252(11)	0,0235(16)	0,0010(6)	-0,0010(6)	0,0133(12)
B9	0,0252(11)	0,0252(11)	0,0272(17)	-0,0003(6)	0,0003(6)	0,0131(13)
B10	0,0255(11)	0,0255(11)	0,0242(15)	-0,0003(6)	0,0003(6)	0,0143(12)
B11	0,033(2)	0,033(2)	0,022(3)	-0,0016(10)	0,0016(10)	0,019(2)

Fortsetzung Tabelle 3.3.2.3: Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von MgB₁₇:

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
B12	0,0243(10)	0,0256(10)	0,0232(11)	-0,0001(8)	0,0009(8)	0,0119(8)
B13	0,0240(11)	0,0230(10)	0,0245(11)	-0,0010(8)	-0,0002(8)	0,0108(8)
B14	0,0262(11)	0,0249(10)	0,0276(11)	0,0002(8)	-0,0004(9)	0,0136(9)
B15	0,0259(16)	0,023(2)	0,0239(15)	-0,0001(13)	0,0003(11)	0,0131(17)

Tabelle 3.3.2.4: Ausgewählte endohedrale B-B-Abstände [\AA] des B₁₂-Ikosaeders 1 in MgB₁₇:

B3-B3 *	1,783(6)	B4-B4 *	1,735(4)
B3-B4 **	1,767(4)	Ø	1,764

* Abstände treten sechsfach auf.

** Abstand tritt 18-fach auf.

Tabelle 3.3.2.5: Ausgewählte endohedrale B-B-Abstände [\AA] des B₁₂-Ikosaeders 2 in MgB₁₇:

B5-B7 *	1,831(5)	B7-B12 **	1,883(4)	B12-B13 ***	1,896(3)
B5-B12 **	1,829(4)	B7-B13 **	1,817(3)	B13-B13 *	1,886(5)
B5-B13 **	1,810(3)	B12-B12 *	1,878(5)	Ø	1,857

* Abstände treten zweifach auf.

** Abstände treten vierfach auf.

*** Abstand tritt achtfach auf.

Tabelle 3.3.2.6: Ausgewählte endohedrale B-B-Abstände [\AA] der B₂₈-Einheit in MgB₁₇:

B2-B9 *	1,767(6)	B8-B15 **	1,864(4)	B11-B11 *	1,835(10)
B2-B10 *	1,735(3)	B9-B9 *	1,914(6)	B11-B14 **	1,829(5)
B2-B11 *	1,759(7)	B9-B10 *	1,822(2)	B14-B14 *	1,907(5)
B6-B8 *	1,875(5)	B9-B15 **	1,851(5)	B14-B15 **	1,815(5)
B6-B14 **	1,800(4)	B10-B11 **	1,863(4)	Ø	1,824
B6-B15 **	1,742(4)	B10-B14 **	1,800(3)		
B8-B9 **	1,800(3)	B10-B15 **	1,867(5)		

* Abstände treten dreifach auf.

** Abstände treten sechsfach auf.

Tabelle 3.3.2.7 : Ausgewählte exohedrale B-B-Abstände [\AA] des B₁₂-Ikosaeders 1 in MgB₁₇:

B3-B5 *	1,673(5)	B4-B6 *	1,624(5)	Ø	1,648
---------	----------	---------	----------	---	-------

* Abstände treten sechsfach auf.

Tabelle 3.3.2.8: Ausgewählte exohedrale B-B-Abstände [\AA] des B₁₂-Ikosaeders 2 in MgB₁₇:

B5-B3 *	1,673(5)	B12-B12 **	1,933(5)	Ø	1,800
B7-B8 *	1,749(5)	B13-B14 **	1,757(3)		

* Abstände treten zweifach auf.

** Abstände treten vierfach auf.

Tabelle 3.3.2.9: Ausgewählte exohedrale B-B-Abstände [Å] der B₂₈-Einheit in MgB₁₇:

B6-B4 *	1,624(5)	B11-B1 *	1,736(6)	B15-B15 **	1,66(12)
B8-B7 *	1,749(5)	B14-B13 **	1,757(3)	Ø	1,706

* Abstände treten dreifach auf.

** Abstände treten sechsfach auf.

Tabelle 3.3.2.10: Ausgewählter B-B-Abstand [Å] des einzelnen B-Atoms (B1) in MgB₁₇:

B1-B11 *	1,736(6)
----------	----------

* Abstand tritt sechsfach auf.

Tabelle 3.3.2.11: Ausgewählte Mg-Mg-Abstände [Å] sowie Besetzungsfaktoren in MgB₁₇:

	Abstand	Besetzung
Mg1-Mg4 **	2,44(2)	0,910(11) / 0,067(7)
Mg2-Mg2 *	2,611(3)	0,533(2) / 0,533(2)
Mg2-Mg4	2,33(2)	0,533(2) / 0,067(7)
Mg3-Mg3	2,66(3)	0,072(17) / 0,072(17)
Mg3-Mg4 *	2,45(2)	0,072(17) / 0,067(7)
Mg4-Mg1	2,44(2)	0,067(7) / 0,910(11)
Mg4-Mg2	2,33(2)	0,067(7) / 0,533(2)
Mg4-Mg3 *	2,45(2)	0,067(7) / 0,072(17)

* Abstand tritt zweifach auf.

** Abstand tritt dreifach auf.

Tabelle 3.3.2.12: Ausgewählte Mg-B-Abstände [Å] in MgB₁₇:

Mg1-B7 **	2,477(3)	Mg3-B4 *	2,897(16)	Mg4-B10	2,28(2)
Mg1-B8 *	2,527(4)	Mg3-B6 *	2,224(10)	Mg4-B12 *	2,29(19)
Mg1-B9 **	2,518(4)	Mg3-B8 *	2,361(3)	Mg4-B13 *	2,506(12)
Mg1-B12 ****	2,396(3)	Mg3-B9 *	2,462(9)	Mg4-B14 *	2,534(18)
Mg2-B1	2,571(2)	Mg3-B10 *	2,506(9)	Mg4-B15 ***	2,546(19)
Mg2-B10	2,377(4)	Mg3-B14 *	2,352(4)	Ø Mg1-B	2,458
Mg2-B11	2,221(6)	„Mg3-B15 * 0,835(6)“		Ø Mg2-B	2,413
Mg2-B11 *	2,486(3)	Mg3-B15 *	2,693(16)	Ø Mg3-B	2,499
Mg2-B12 *	2,355(3)	Mg4-B7 *	2,490(11)	Ø Mg4-B	2,463
Mg2-B13 ***	2,397(3)	Mg4-B8 *	2,471(17)		
Mg2-B14 ***	2,438(2)	Mg4-B9	2,19(2)		

* Abstände treten zweifach auf.

** Abstände treten dreifach auf.

*** Abstände treten vierfach auf.

**** Abstand tritt sechsfach auf.

3.3.3. EDX- und WDX-Untersuchungen

Die EDX-Messung an dem Kristall der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung MgB_{17,41} ergab, dass außer Magnesium keine anderen Metalle eingebaut sind. Für die WDX-Messung wurde der Kristall der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung MgB_{17,41} in Epoxyharz (Fa. Polytec, Type: H20E), in dem Silber dispergiert ist, eingebettet und angeschliffen (das Silber unterstützt die elektrische Leitfähigkeit des Systems). Anschließend wurde die chemische Zusammensetzung des Kristalls an 18 verschiedenen Punkten (Abbildung 3.3.3.1) bestimmt, wobei bei der Analyse nach den Elementen Sauerstoff, Magnesium, Kupfer, Kohlenstoff, Stickstoff und Bor gesucht wurde. In Tabelle 3.3.3.1 sind die WDX-Ergebnisse der 18 Messpunkte aufgeführt. Die WDX-Ergebnisse weichen etwas von der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung ab. Die möglichen Gründe hierfür werden in Kapitel 4.2.7 näher diskutiert. Ferner ist offensichtlich, dass kein großer Unterschied zwischen den Mg:B-Verhältnissen der 18 verschiedenen Punkte besteht. Dies zeigt zum einen, dass der Kristall eine homogene Zusammensetzung besitzt, zum anderen gewährleistet die oben beschriebene Präparationsmethode stabile WDX-Ergebnisse. Bei anderen Präparationsmethoden von Magnesiumboriden und -boridcarbiden (Kapitel 4.2.6) weichen die WDX-Ergebnisse um so deutlicher von der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung ab, je weiter der Messpunkt vom Kristallrand entfernt liegt.

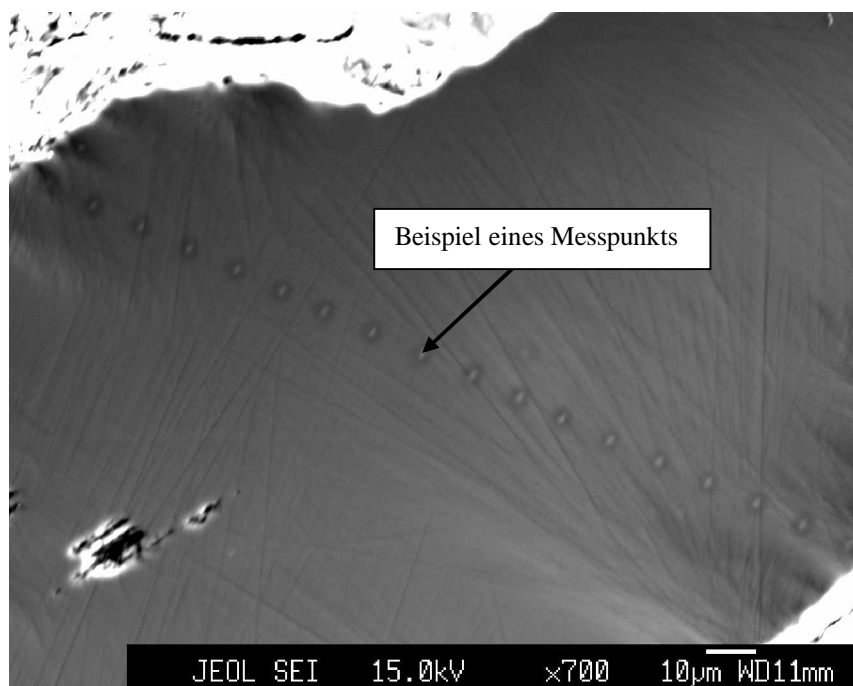


Abbildung 3.3.3.1:
Visualisierung der WDX-Messung an dem Einkristall der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung MgB_{17,41}. Insgesamt wurde an 18 verschiedenen Punkten gemessen.

Tabelle 3.3.3.1: WDX-Ergebnisse des Einkristalls der röntgenographischen Zusammensetzung MgB_{17,41}:

Messpunkt	Sauerstoff [Atom%]	Magnesium [Atom%]	Kupfer [Atom%]	Kohlenstoff [Atom%]	Stickstoff [Atom%]	Bor [Atom%]	Mg:B- Verhältnis
1	0,03	6,26	0,01	1,56	0	92,13	MgB _{14,72}
2	0,09	6,41	0,02	0,71	0	92,76	MgB _{14,47}
3	0,12	6,24	0,01	0,69	0	92,93	MgB _{14,89}
4	0,01	6,15	0,01	1,07	0,23	92,53	MgB _{15,04}
5	0,05	6,11	0,01	0,69	0	93,14	MgB _{15,24}
6	0	6,32	0,02	0,79	0	92,87	MgB _{14,69}
7	0	6,32	0,01	1,04	0	92,62	MgB _{14,66}
8	0,08	6,44	0,02	0,83	0	92,64	MgB _{14,48}
9	0,01	6,12	0,02	1,10	0	92,70	MgB _{15,15}
10	0	6,15	0,02	0,69	0	93,14	MgB _{15,14}
11	0,14	6,37	0,02	0,79	0	92,68	MgB _{14,55}
12	0,04	6,41	0,01	0,92	0	92,59	MgB _{14,44}
13	0,04	6,22	0,01	1,13	0	92,59	MgB _{14,89}
14	0	6,28	0,01	1,28	0	92,43	MgB _{14,72}
15	0,10	6,47	0,01	0,86	0,30	92,26	MgB _{14,26}
16	0,06	6,56	0,01	1,27	0	92,10	MgB _{14,04}
17	0,06	6,36	0,02	1,15	0	92,41	MgB _{14,53}
18	0,14	6,57	0	1,79	0	91,49	MgB _{13,93}

3.3.4 Strukturdiskussion

In Abbildung 3.3.4.1 ist die rhomboedrische Elementarzelle von MgB_{17} dargestellt. Diese enthält auf den Eckpunkten je einen B_{12} -Ikosaeder. Zusätzlich befindet sich auf den Mittelpunkten der Seitenkanten je ein B_{12} -Ikosaeder. Auf der Hauptdiagonalen (Hauptdiagonale entspricht der hexagonalen c-Achse bzw. der dreizähligen Drehinversionsachse) der rhomboedrischen Elementarzelle sind zwei B_{28} -Einheiten positioniert, die durch ein interstitielles B-Atom (B1) auf der Mitte der Hauptdiagonalen verbunden sind. Magnesium besetzt vier kristallographisch unterschiedliche Lagen in diesem Bor-Gerüst. In der rhomboedrischen Elementarzelle befindet sich eine Formeleinheit, die sich auch als $(\text{B}_{12})_4(\text{B}_{28})_2\text{BMg}_{5,85}$ formulieren lässt.

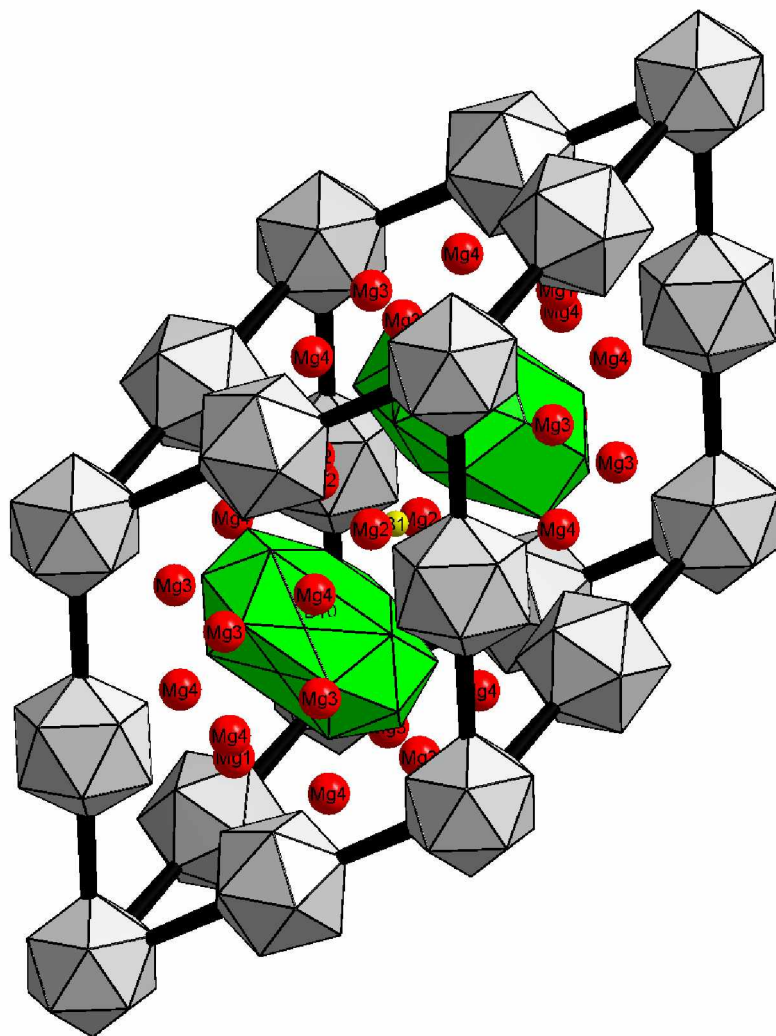


Abbildung 3.3.4.1:
Rhomboedrische Elementarzelle von MgB_{17} . Die exohedralen B-B-Bindungen sind hier nicht berücksichtigt.

Alternativ lässt sich das Bor-Netzwerk von MgB_{17} über ein komplexes Schichtenmodell beschreiben. Es gibt zwei Arten von Schichten, die in Abbildung 3.3.4.2 visualisiert sind. Diese alternieren und verlaufen senkrecht zur dreizähligen Drehinversionsachse. Die eine Schicht besteht nur aus Ikosaedern, wobei sich die Ikosaeder um das einzelne B-Atom (B_1) gruppieren. Diese Schicht kann auch als ein 3.6.3.6.-Kagomè-Netz [56] aus Ikosaedern verstanden werden (3.6.3.6.-Ikosaeder-Kagomè-Netze liegen auch in MgB_{12} vor (Kapitel 3.2)). Benachbarte Ikosaeder-Kagomè-Netze sind entsprechend der dreizähligen Drehinversionsachse gegeneinander jeweils um 120° gedreht, so dass die anfängliche Ausrichtung einer Schicht erst nach drei Wiederholungen erreicht wird (Abbildungen 3.3.4.3 und 3.3.4.4). Die andere Schicht setzt sich aus Ikosaedern und B_{28} -Einheiten zusammen. Hier sind die Ikosaeder hexagonal angeordnet, die B_{28} -Einheiten befinden sich in den trigonalen Ikosaederlücken (Abbildung 3.3.4.5).

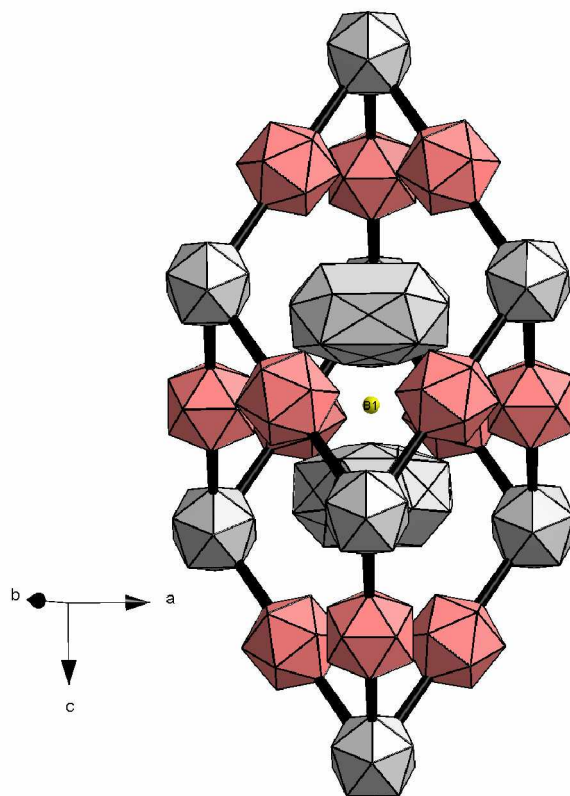


Abbildung 3.3.4.2:

Das Bor-Netzwerk von MgB_{17} lässt sich über ein Schichtenmodell beschreiben. Es gibt zwei Arten von Schichten (grau, rosa), die alternieren:

Schichttyp 1 (rosa): Diese Schicht besteht nur aus B_{12} -Ikosaedern. Die B_{12} -Ikosaeder bilden ein 3.6.3.6.-Kagomè-Netz (vgl. auch Abbildungen 3.3.4.3 und 3.3.4.4).

Schichttyp 2 (grau): Diese Schicht besteht aus B_{12} -Ikosaedern und B_{28} -Einheiten. Die Anordnung der B_{12} -Ikosaeder und der B_{28} -Einheiten ist in Abbildung 3.3.4.5 visualisiert.

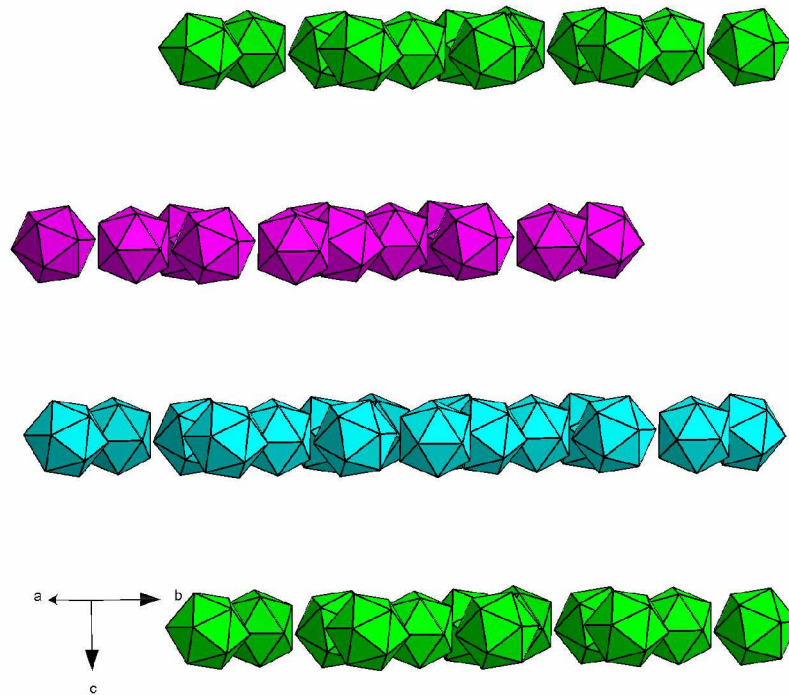


Abbildung 3.3.4.3:
Schichttyp 1:
Die 3.6.3.6.-Ikosaeder-Kagomè-Netze besitzen die Schichtenfolge ...ABCABC....

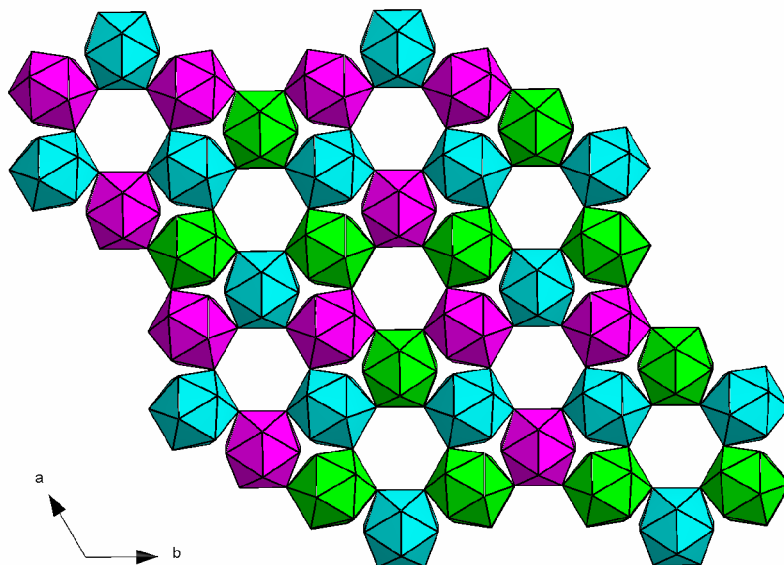
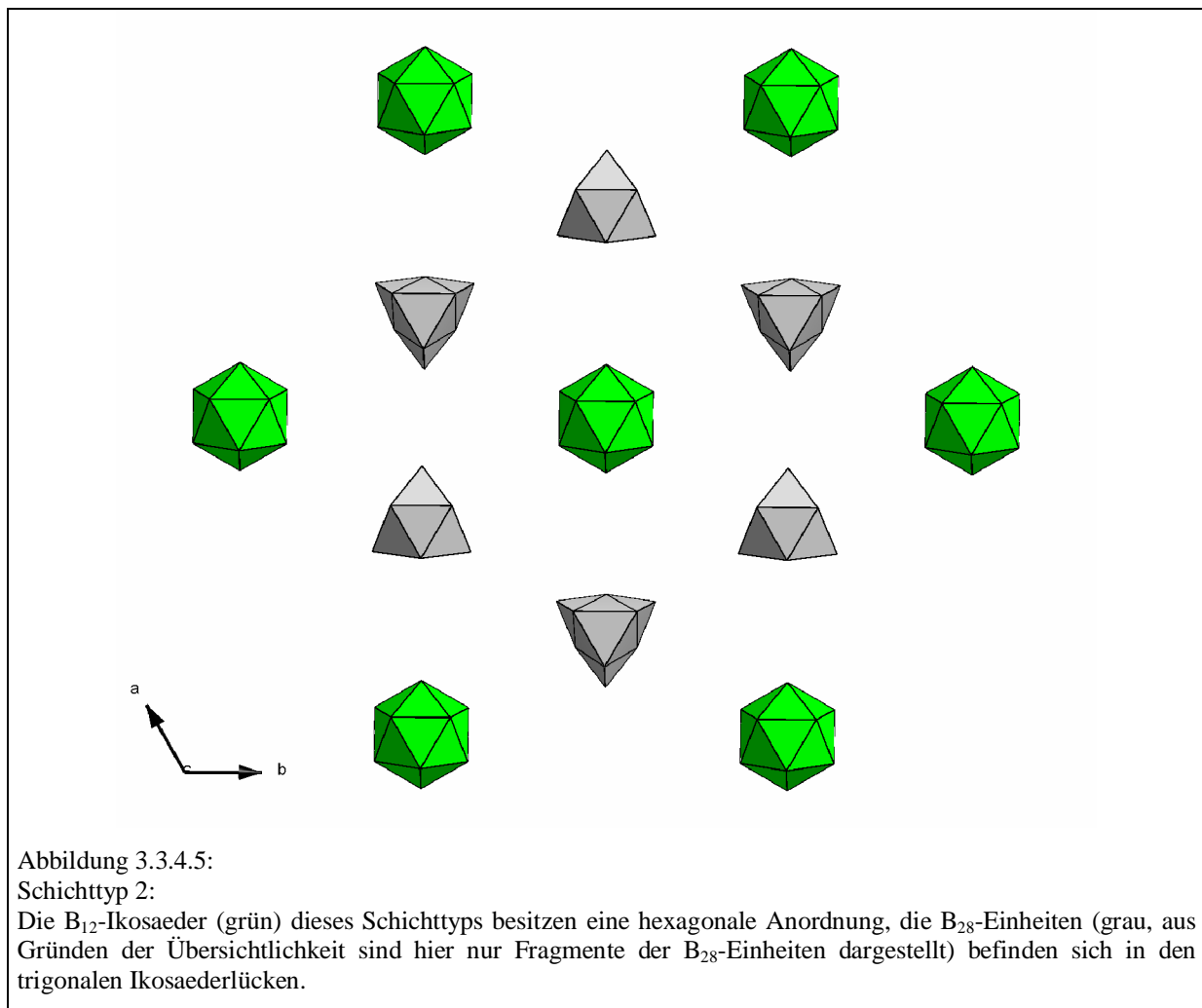


Abbildung 3.3.4.4:
Schichttyp 1:
Die 3.6.3.6.-Ikosaeder- Kagomè-Netze besitzen die Schichtenfolge ...ABCABC....



In MgB_{17} gibt es zwei Ikosaedertypen, die sich bezüglich ihres Verknüpfungsmusters unterscheiden. Der eine Ikosaedertyp wird in den Tabellen 3.3.2.4 und 3.3.2.7 als Ikosaeder 1 bezeichnet und befindet sich auf den Kanten der rhomboedrischen Elementarzelle, der andere (Ikosaeder 2 (Tabellen 3.3.2.5 und 3.3.2.8)) auf den Ecken. Beide Ikosaedertypen tätigen zwölf kovalente exohedrale 2e2c B-B-Bindungen. Das Ikosaeder 1 ist mit vier Ikosaedern 1, zwei Ikosaedern 2 und sechs B_{28} -Einheiten verbunden. Das Ikosaeder 2 ist mit sechs Ikosaedern 1 und sechs B_{28} -Einheiten verknüpft.

Die B_{28} -Einheit von MgB_{17} besteht aus drei sich durchdringenden B_{12} -Ikosaedern (Abbildung 3.3.4.6). Insgesamt tätigt eine B_{28} -Einheit 21 exohedrale B-B-Bindungen (Abbildung 3.3.4.6). Davon entfallen drei Bindungen auf das einzelne B-Atom (B_1), neun auf neun Ikosaeder 1, drei auf drei Ikosaeder 2 und sechs auf drei B_{28} -Einheiten.

Wie bereits erwähnt wurde, verbindet das einzelne B-Atom (B1) zwei B₂₈-Einheiten miteinander. B1 ist dabei mit sechs B11-Atomen verbunden (in Abbildung 3.3.4.6 ist die Bindung von B1 zu nur einer B₂₈-Einheit dargestellt). Das Bindungsmuster von B1 ist nur mit einer Mehrzentrenbindung zu erklären. Außerdem zeigt B1 ein vergrößertes Schwingungsellipsoid in der ab-Ebene (Abbildung 3.3.4.6). Der Grund hierfür ist unklar.

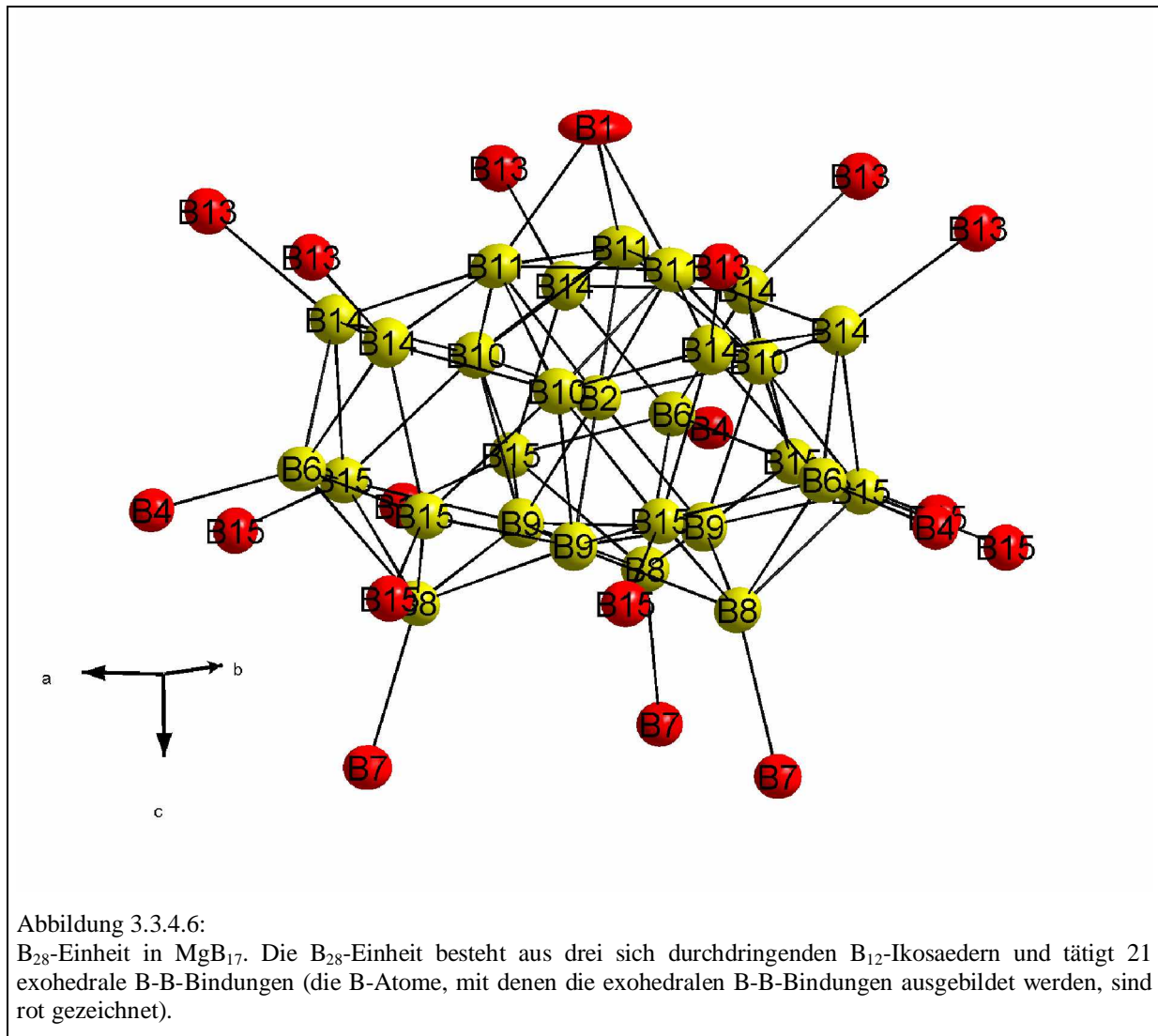


Tabelle 3.3.4.1: Vergleichende Zusammenstellung der direkten B-B-Abstände der Bor-Cluster in MgB₁₇:

Direkte endohedrale B-B-Abstände der Bor-Cluster in MgB₁₇		
	Abstandsbereich [Å]	Durchschnittlicher Abstand [Å]
Ikosaeder 1	1,735(4) - 1,783(6)	1,764
Ikosaeder 2	1,810(3) - 1,896(3)	1,857
B ₂₈ -Einheit	1,735(3) - 1,914(6)	1,824
Direkte exohedrale B-B-Abstände der Bor-Cluster in MgB₁₇		
	Abstandsbereich [Å]	Durchschnittlicher Abstand [Å]
Ikosaeder 1	1,624(5); 1,673(5)	1,648
Ikosaeder 2	1,673(5) - 1,933(5)	1,800
B ₂₈ -Einheit	1,624(5) - 1,757(3)	1,706

MgB₁₇ und β -rhomboedrisches Bor [65] kristallisieren beide in der Raumgruppe $R\bar{3}m$. Wird ausschließlich das Bor-Polyeder-Gerüst betrachtet, so gibt es keine Unterschiede zwischen MgB₁₇ und β -rhomboedrischem Bor. Beide Verbindungen unterscheiden sich jedoch bezüglich des Besetzungsmusters der interstitiellen B-Lagen. Während sich in der rhomboedrischen Elementarzelle von MgB₁₇ nur ein interstitielles B-Atom (B1) befindet, gibt es in β -rhomboedrischem Bor mehr als nur eine einzelne B-Lage. Die Kristallstruktur des β -rhomboedrischen Bors wird in der Literatur teilweise kontrovers diskutiert. Hoard [64] und Callmer [66] fanden zwei interstitielle B-Lagen in der rhomboedrischen Elementarzelle des β -rhomboedrischen Bors, Slack [65] und Schmechel [67] gehen hingegen von sechs einzelnen Bor-Positionen aus. Für die weitere Diskussion werden die Ergebnisse von Slack und Schmechel übernommen.

Der Besetzungsfaktor des einzelnen B-Atoms (B1) (3b-Lage) in MgB₁₇ beträgt 100 % (Tabelle 3.3.4.2). In β -rhomboedrischem Bor ist die B1-Lage von MgB₁₇ ebenfalls zu 100 % mit Bor besetzt, während die Besetzungsfaktoren der anderen interstitiellen Bor-Atome zwischen 3,7(4) % und 27,2(7) % liegen (Tabelle 3.3.4.2). Eine ausführliche Diskussion des Besetzungsmusters der interstitiellen B-Atome in β -rhomboedrischem Bor erfolgt in der Dissertation von Schmechel [67]. Die Abbildungen 3.3.4.1 und 3.3.4.2 zeigen das einzelne B-Atom (B1) in MgB₁₇, in den Abbildungen 3.3.4.7 und 3.3.4.8 sind die interstitiellen B-Atome in β -rhomboedrischem Bor dargestellt.

Tabelle 3.3.4.2: Angaben zu den interstitiellen B-Atomen in β -rhomboedrischem Bor und in MgB_{17} :

Verbindung	Atom	Lage	Besetzung [%]
β -rhomboedrisches Bor	B15*	3b	100
β -rhomboedrisches Bor	B16*	18h	27,2(7)
β -rhomboedrisches Bor	B17*	18h	8,5(9)
β -rhomboedrisches Bor	B18*	18h	6,6(6)
β -rhomboedrisches Bor	B19*	18h	6,8(6)
β -rhomboedrisches Bor	B20*	36i	3,7(4)
MgB_{17}	B1	3b	100

* Die Atomnummern wurden aus [65] übernommen.

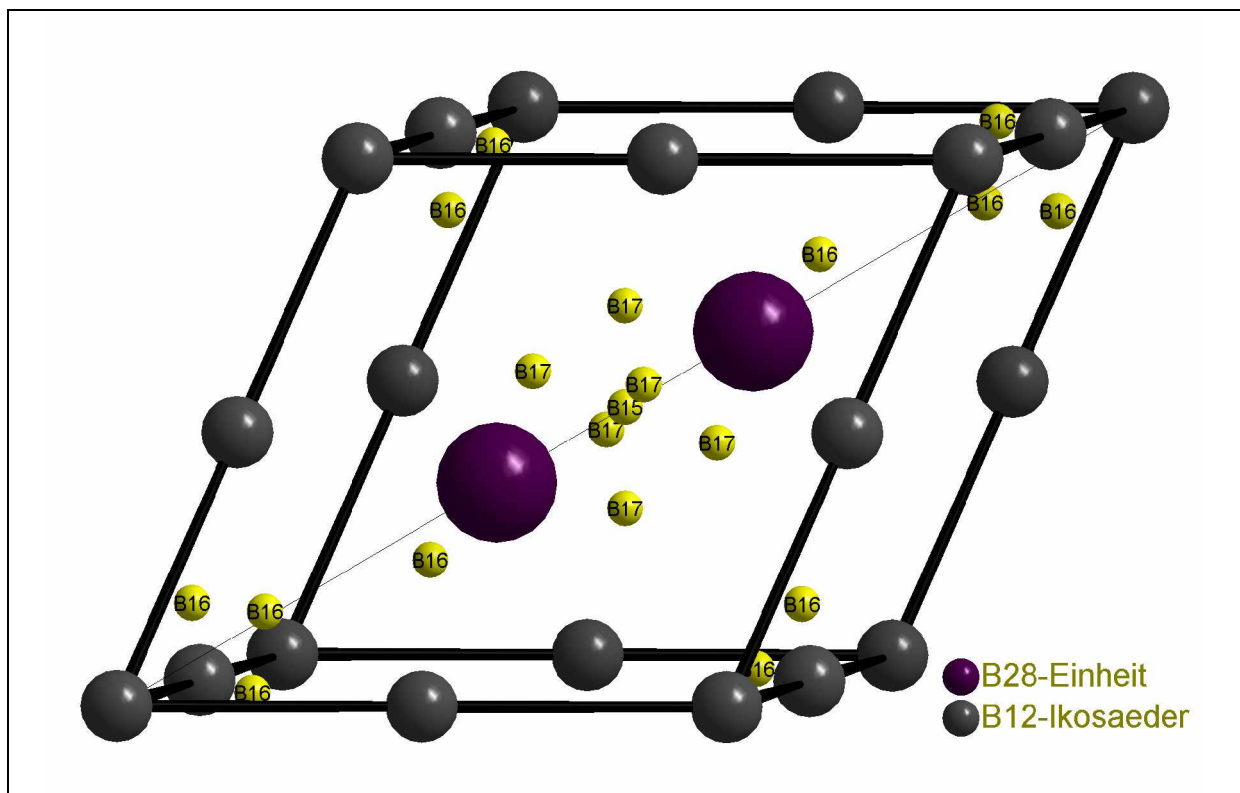
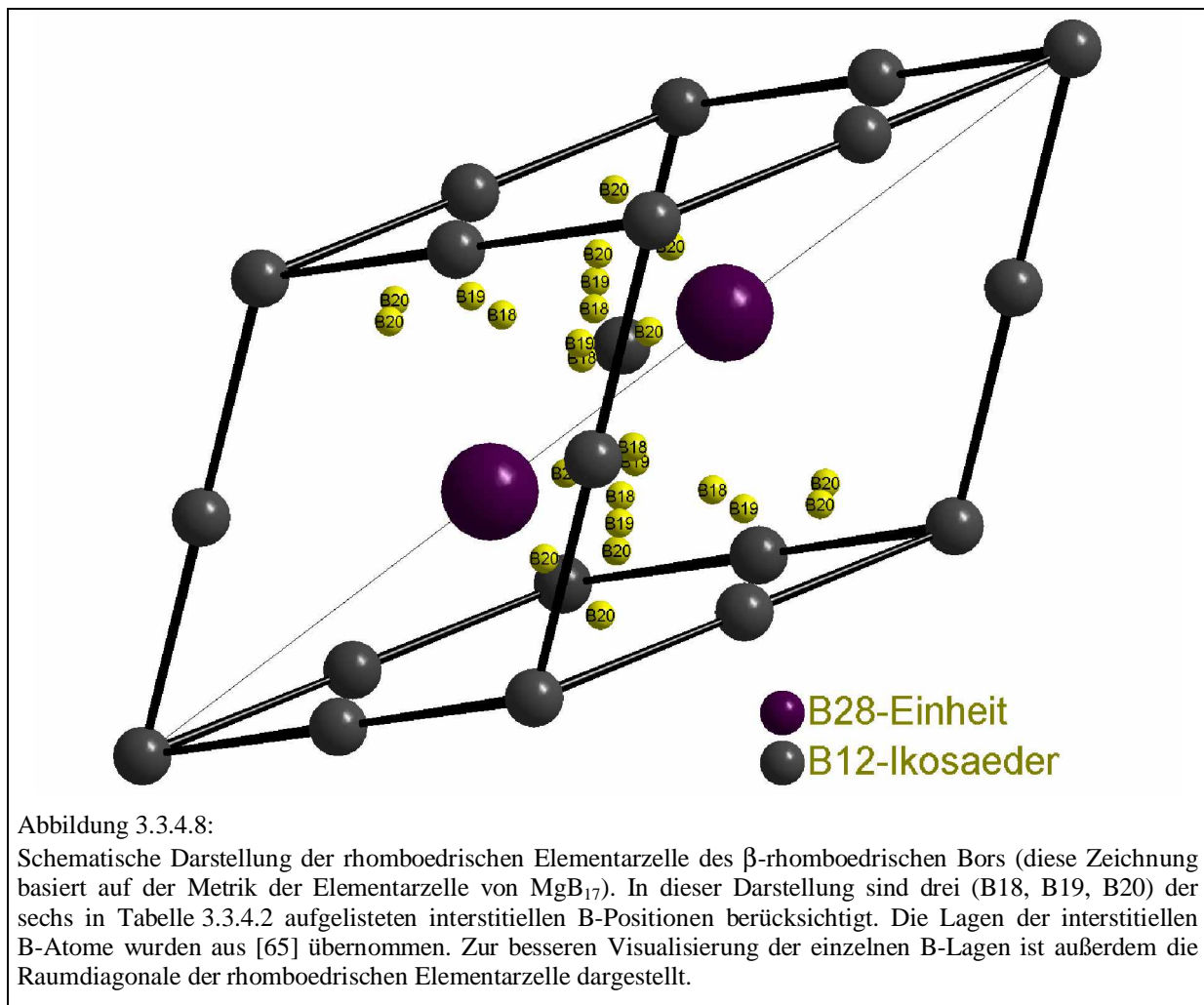


Abbildung 3.3.4.7:

Schematische Darstellung der rhomboedrischen Elementarzelle des β -rhomboedrischen Bors (diese Zeichnung basiert auf der Metrik der Elementarzelle von MgB_{17}). In dieser Darstellung sind drei (B15, B16, B17) der sechs in Tabelle 3.3.4.2 aufgelisteten interstitiellen B-Positionen berücksichtigt. Die Lagen der interstitiellen B-Atome wurden aus [65] übernommen. Zur besseren Visualisierung der einzelnen B-Lagen ist außerdem die Raumdiagonale der rhomboedrischen Elementarzelle dargestellt.



In der Literatur [58] sind eine Vielzahl von Verbindungen beschrieben, die das Bor-Polyeder-Gerüst des β -rhomboedrischen Bors besitzen und Fremdatome in verschiedene Hohlräume des Gerüsts eingelagert haben. In keiner dieser „Auffüllungsvarianten“ des β -rhomboedrischen Bors sind alle sechs interstitiellen Bor-Lagen des β -rhomboedrischen Bors gleichzeitig besetzt [58].

Im Bereich der „Auffüllungsvarianten“ des β -rhomboedrischen Bors wurde bislang von acht kristallographisch unterschiedlichen Positionen berichtet, die mit Fremdatomen besetzt sein können [68, 69, 38]. In MgB_{17} erfolgt mit der Besetzung der Mg4-Lage (18h-Lage) erstmals die Besetzung einer weiteren Lage. In Tabelle 3.3.4.3 sind repräsentativ einige Verbindungen aufgeführt, aus denen ersichtlich wird, dass tatsächlich neun (inklusive der Mg4-Lage in MgB_{17}) kristallographisch unterschiedliche Positionen mit Fremdatomen besetzt werden können. Die Bezeichnungen A1, A2, D, E, und F für fünf Fremdatom-Lagen sind in der Literatur [68, 69, 38] standardisiert und wurden daher übernommen. Die als D' bezeichnete

Lage (Splitlage der D-Lage) wird beispielsweise von Ni in NiB_{48,5} besetzt [70]. Zwei weitere Fremdatom-Lagen werden von Germanium in GeB₉₀ [71] besetzt und erhalten entsprechend ihrer Atomnummern die Bezeichnungen Ge(6) und Ge(7). Außerdem wird die Ge(7)-Lage von Nickel in NiB_{48,5} besetzt. Aufgrund der erheblichen Unterbesetzungen der Ge(6)- und Ge(7)-Positionen bleibt jedoch unklar, ob es sich hier tatsächlich um besetzte Lagen handelt.

Tabelle 3.3.4.3:

Repräsentative Auswahl einiger „Auffüllungsvarianten“ des β -rhomboedrischen Bors, aus der ersichtlich wird, dass es neun kristallographisch unterschiedliche Positionen gibt, die mit Fremdatomen besetzt sein können (die angegebenen Lagen beziehen sich jeweils auf die hexagonale Aufstellung der Elementarzelle):

Verbind., Lit.	A1-Lage (6c-Lage)	A2-Lage (18h-Lage)	D-Lage (18h-Lage)	D'-Lage (36i-Lage)	E-Lage (6c-Lage)	F-Lage (18f-Lage)	Ge(6)-Lage (18g-Lage)	Ge(7)-Lage (36i-Lage)	Mg4-Lage (18h-Lage)
SiB₃₆ [72]	Besetzung: 46,4(6) % Ortskoord.: x: 0 y: 0 z: 0,1330(1)	Besetzung: 4,84(20) % Ortskoord.: x: 0,1091(8) y: 0,2182(8) z: 0,1001(6)							
NiB_{48,5} [70]	Besetzung: 44,67(8) % Ortskoord.: x: 0 y: 0 z: 0,13622(1)		Besetzung: 1,78(4) % Ortskoord.: x: 0,1836(2) y: 0,8164(2) z: 0,1444(2)	Besetzung: 8,99(3) % Ortskoord.: x: 0,18815(7) y: 0,44258(7) z: 0,16749(3)				Besetzung: 0,58(2) % Ortskoord.: x: 0,1127(6) y: 0,1744(6) z: 0,4753(2)	
GeB₉₀ [71]**	Besetzung: 20,9(1) % Ortskoord.: x: 0 y: 0 z: 0,13342(4)	Besetzung: 0,46(7) % Ortskoord.: x: 0,108(1) y: 0,892(1) z: 0,1007(9)	Besetzung: (1,03(8) %)* Ortskoord.: x: 0,1910(9) y: 0,8090(9) z: 0,1757(2)				Besetzung: 1,16(8) % Ortskoord.: x: 0,158(1) y: 0 z: 0,5	Besetzung: 0,42(4) % Ortskoord.: x: 0,117(2) y: 0,165(2) z: 0,4745(6)	
MgB₂₀ [38]			Besetzung: 49 % Ortskoord.: x: 0,1987(2) y: 0,3974(4) z: 0,1742(4)		Besetzung: 88 % Ortskoord.: x: 0 y: 0 z: 0,2355(3)	Besetzung: 8 % Ortskoord.: x: 0,3911(5) y: 0 z: 0			
MgB₁₇ [diese Arbeit]			Besetzung: 53,3(2) % Ortskoord.: x: 0,1990(1) y: 0,8010(1) z: 0,1777(1)		Besetzung: 91,0(11) % Ortskoord.: x: 0 y: 0 z: 0,2342(1)	Besetzung: 7,2(17) % Ortskoord.: x: 0,2876(15) y: 0,3333 z: 0,3333			Besetzung: 6,7(7) % Ortskoord.: x: 0,2080(12) y: 0,7920(12) z: 0,4121(9)

* Die in [71] angegebenen Ge4- und Ge5-Atome besetzen beide die D-Lage. Dies wurde in [71] nicht erkannt.

Der Besetzungsfaktor von 1,03(8) % bezieht sich nur auf das Ge4-Atom.

** Die in [71] angegebene Ge(3)-Position (36i-Lage; Besetzungsfaktor: 3,38(6) %) ist mit der Lage des interstitiellen B-Atoms B20 (Tabelle 3.3.4.2) identisch. Es wird vermutet, dass diese Lage nicht mit Germanium sondern mit Bor besetzt ist. Daher wird diese „Fremdatomlage“ nicht berücksichtigt.

In der Abbildung 3.3.4.9 sind die Fremdatom-Lagen A1, E, F und Mg4 in der rhomboedrischen Elementarzelle visualisiert, die Abbildung 3.3.4.10 zeigt die Fremdatomlagen A2, D, D', Ge6 und Ge7. In der Abbildung 3.3.4.11 ist ein Ausschnitt aus der Abbildung 3.3.4.10 dargestellt.

Keine der in Tabelle 3.3.4.3 aufgeführten Fremdatom-Lagen ist mit einer der sechs interstitiellen Bor-Lagen identisch (Abbildungen 3.3.4.7 bis 3.3.4.10). Nach einer Publikation von Sogai [73] substituiert Silizium in einigen $\text{Mg}_x\text{Si}_x\text{B}_{105}$ -Phasen das B-Atom (3b-Lage), das die beiden B_{28} -Einheiten miteinander verbindet. Hierzu wurden jedoch keine Röntgenkristallstrukturanalysen veröffentlicht, so dass diese Ergebnisse nicht berücksichtigt werden.

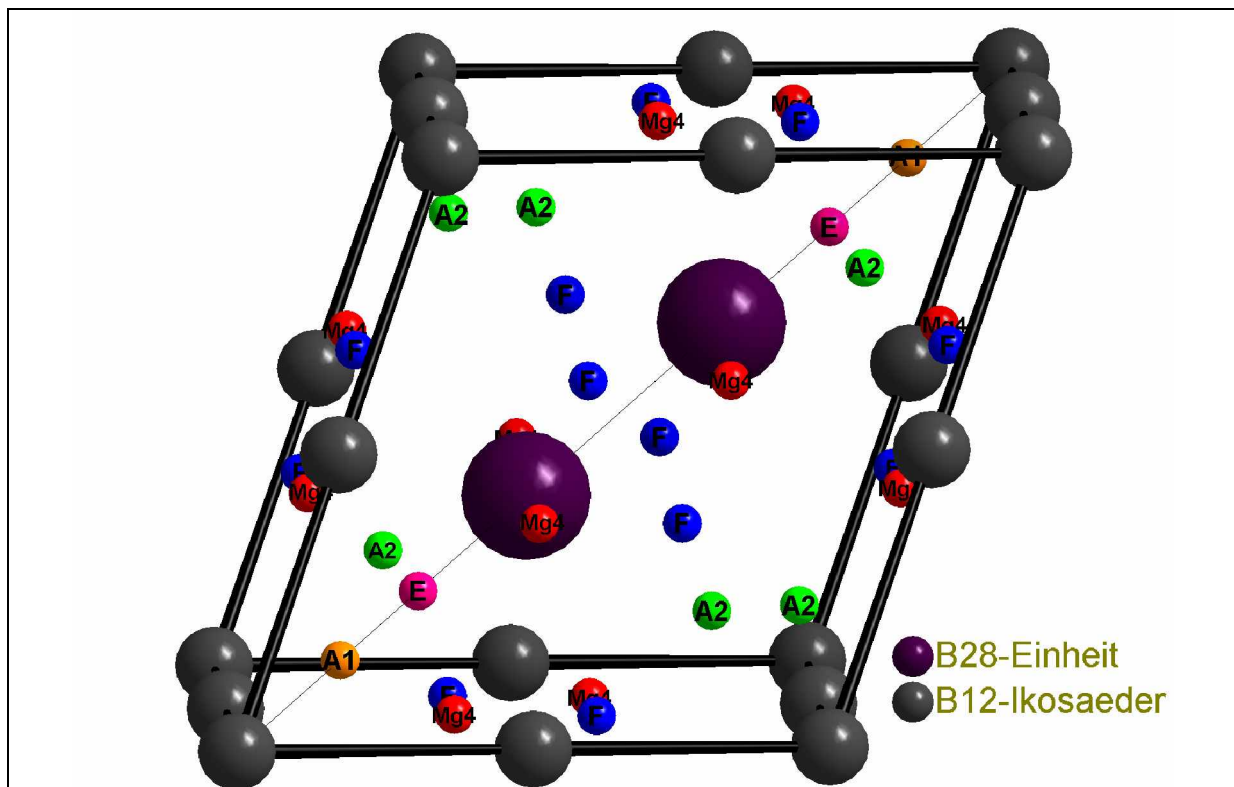


Abbildung 3.3.4.9:

Schematische Darstellung der rhomboedrischen Elementarzelle des β -rhomboedrischen Bors (diese Zeichnung basiert auf der Metrik der Elementarzelle von MgB_{17}). In dieser Darstellung sind die Fremdatomlagen A1, A2, E, F und Mg4 visualisiert. Die Fremdatomlagen wurden aus den Publikationen zu den entsprechenden „Auffüllungsvarianten“ des β -rhomboedrischen Bors (Tabelle 3.3.4.3) übernommen. Zur besseren Darstellung der Fremdatomlagen ist außerdem die Raumdiagonale der rhomboedrischen Elementarzelle berücksichtigt.

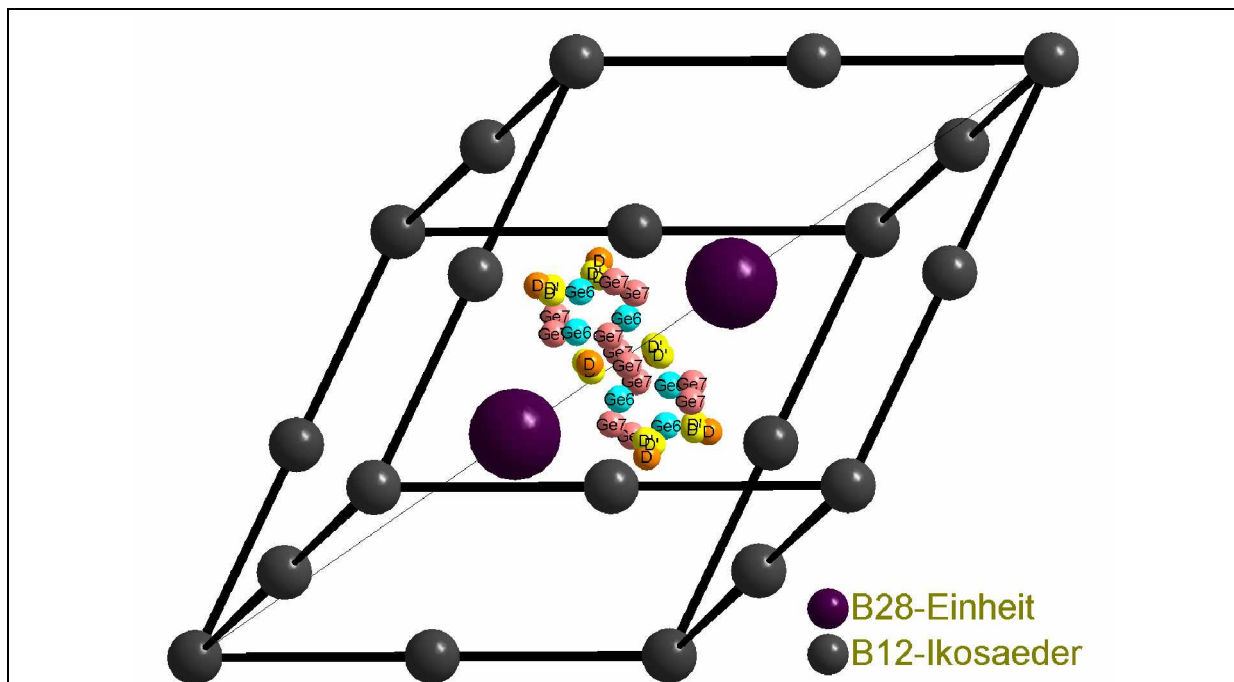


Abbildung 3.3.4.10:

Schematische Darstellung der rhomboedrischen Elementarzelle des β -rhomboedrischen Bors (diese Zeichnung basiert auf der Metrik der Elementarzelle von MgB_{17}). In dieser Darstellung sind die Fremdatomlagen D, D', Ge6 und Ge7 visualisiert. Die Fremdatomlagen wurden aus den Publikationen zu den entsprechenden „Auffüllungsvarianten“ des β -rhomboedrischen Bors (Tabelle 3.3.4.3) übernommen. Zur besseren Darstellung der Fremdatomlagen ist außerdem die Raumdiagonale der rhomboedrischen Elementarzelle berücksichtigt.

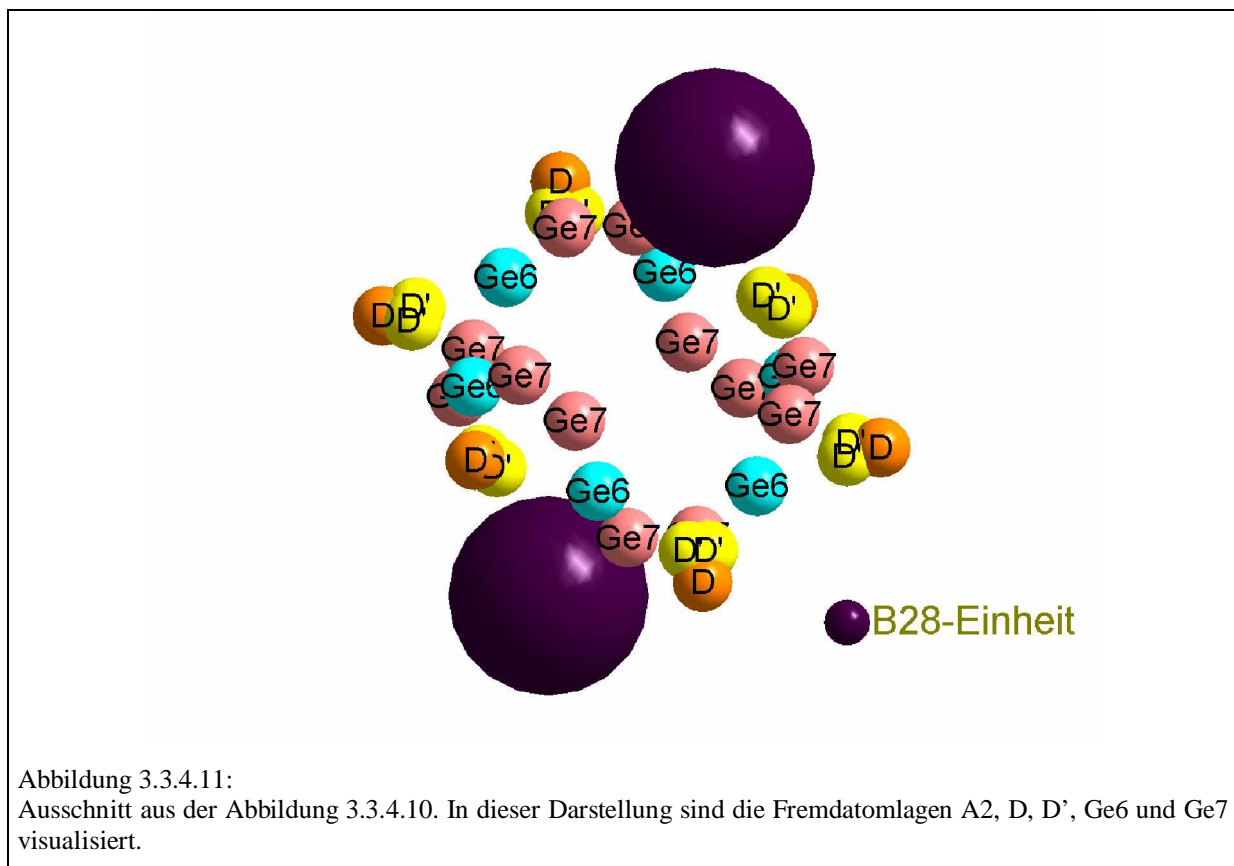


Abbildung 3.3.4.11:

Ausschnitt aus der Abbildung 3.3.4.10. In dieser Darstellung sind die Fremdatomlagen A2, D, D', Ge6 und Ge7 visualisiert.

In MgB₁₇ sind die Positionen B11 (18h-Lage) und B15 (36i-Lage) der B₂₈-Einheit (Abbildung 3.3.4.6) unterbesetzt (Besetzungsfaktoren: B11 = 63,9(18) %, B15 = 92(2) %). Eine Unterbesetzung der zur B11-Lage analogen 18h-Lage wird auch im β -rhomboedrischen Bor (Besetzungsfaktor: 74,5(6) % [66]) sowie in allen „Auffüllungsvarianten“ des β -rhomboedrischen Bors, wie beispielsweise in SiB₃₆ (Besetzungsfaktor: 73,9(6) % [72]) oder in GeB₉₀ (Besetzungsfaktor: 71,6(7) % [71]) beobachtet und ist somit nicht außergewöhnlich. Der Grund für die Unterbesetzung dieser 18h-Lagen bleibt jedoch unklar. Die B15-Lage in MgB₁₇ muss hingegen unterbesetzt sein, da der Abstand zwischen B15 und dem sich im F-Hohlraum befindlichen Mg3 nur 0,835(6) Å beträgt und somit eine Simultanbesetzung beider Lagen nicht möglich ist (Mg²⁺-Ionenradius = 0,72 Å [62], B-Atomradius = 0,82 Å [53]). Da die summierten Besetzungsfaktoren von Mg3 und B15 bei etwa 100 % liegen, erfolgt entweder eine Besetzung der Mg3-Lage oder der B15-Position. Die zu B15 analoge 36i-Lage ist im β -rhomboedrischen Bor und in allen „Auffüllungsvarianten“ des β -rhomboedrischen Bors, außer in MgB₂₀ [38] vollbesetzt. Der Grund für die Unterbesetzung (92 %) der entsprechenden B-Position in MgB₂₀ ist darin zu suchen, dass MgB₂₀ neben MgB₁₇ die einzige bislang bekannte „Auffüllungsvariante“ ist, in der der F-Hohlraum besetzt ist. Auch sonst zeigen die Bor-Netzwerke von MgB₂₀ und MgB₁₇ keinen wesentlichen Unterschied. Lediglich der Besetzungsfaktor der B11-Position von MgB₁₇ ist mit 63,9(18) % etwas höher als der Besetzungsfaktor (59 %) der entsprechenden Bor-Position in MgB₂₀. Im Gegensatz zu MgB₁₇ gibt es in MgB₂₀ allerdings nur drei kristallographisch unterschiedliche Mg-Lagen (Tabelle 3.3.4.3). Die Mg4-Position von MgB₁₇ bleibt in MgB₂₀ unbesetzt. Unabhängig davon konnte für MgB₁₇, im Vergleich zu der in der Literatur bereits anhand von Pulverdaten durchgeführten Strukturaufklärung ($R_1(F) = 0,115$) [38] von MgB₂₀ eine wesentlich zuverlässigere Strukturverfeinerung (Kapitel 3.3.2) geliefert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden noch weitere Einkristalle von magnesiumdotiertem β -rhomboedrischen Bor untersucht. Alle Einkristalle sind Produkte des Syntheseansatzes, der in Kapitel 3.3.1 beschrieben ist. Die Phasenbreite liegt dabei zwischen MgB_{16,37} und MgB_{21,81}. In allen Verbindungen werden die E-, D- und F-Hohlräume in geringfügig unterschiedlichen Konzentrationen mit Magnesium besetzt. Nur in den Phasen mit hohem Mg-Anteil befindet sich Magnesium noch zusätzlich auf der Mg4-Position.

Wie oben bereits diskutiert wurde, ist der Mg3-B15-Abstand in MgB₁₇ zu kurz für eine Simultanbesetzung der beiden Lagen. Die anderen direkten Mg-B-Abstände in MgB₁₇ (Tabelle 3.3.2.12) sind unauffällig und liegen in einem Bereich, wie er beispielsweise auch in

MgB_2 [35], MgB_4 [36], MgB_2C_2 [44] oder in den in dieser Arbeit vorgestellten Magnesiumboriden und -boridcarbiden gefunden wird.

Mg1 wird von drei Ikosaedern mit jeweils derselben Dreiecksfläche und von fünf B-Atomen einer B_{28} -Einheit koordiniert (Abbildung 3.3.4.12). Für Mg1 ergibt sich somit eine 14-fache B-Koordination. Mg2 wird von zwei Ikosaedern mit jeweils derselben Dreiecksfläche, von fünf B-Atomen einer B_{28} -Einheit, von einer Dreiecksfläche einer weiteren B_{28} -Einheit und von einem einzelnen B-Atom (B1) koordiniert (Abbildung 3.3.4.13). Für Mg2 resultiert damit eine 15-fache B-Koordination. Mg3 wird von zwei B_{28} -Einheiten mit jeweils denselben fünf B-Atomen und von jeweils derselben Ikosaederspitze zweier Ikosaeder koordiniert (Abbildung 3.3.4.14). Mg3 ist somit von Bor zwölfmal koordiniert. Mg4 wird von zwei Ikosaedern mit jeweils derselben Dreiecksfläche und von jeweils fünf B-Atomen zweier B_{28} -Einheiten koordiniert (Abbildung 3.3.4.15). Für Mg4 ergibt sich somit eine 16-fache B-Koordination.

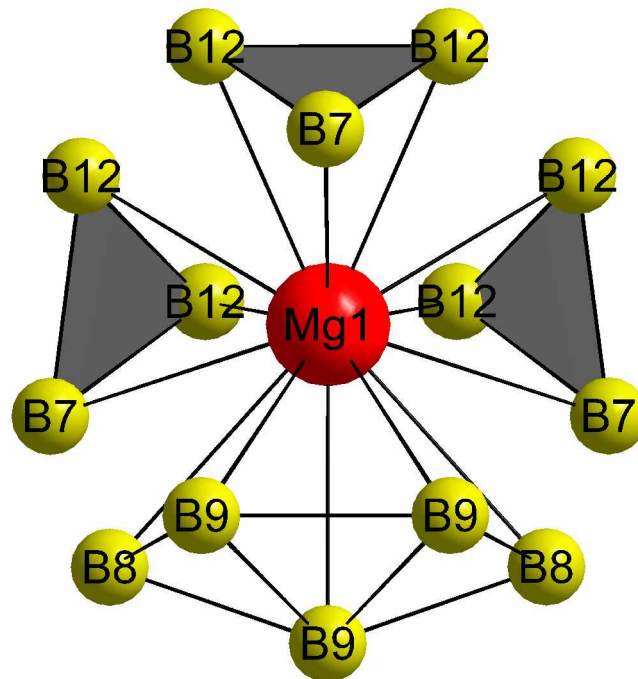


Abbildung 3.3.4.12:
B-Koordinationspolyeder von Mg1 .

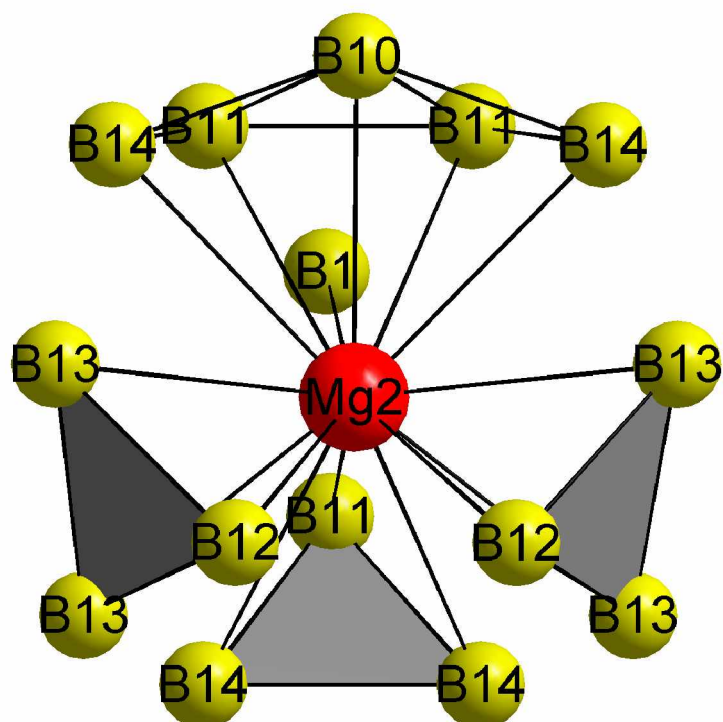


Abbildung 3.3.4.13:
B-Koordinationspolyeder von $\text{Mg}2$.

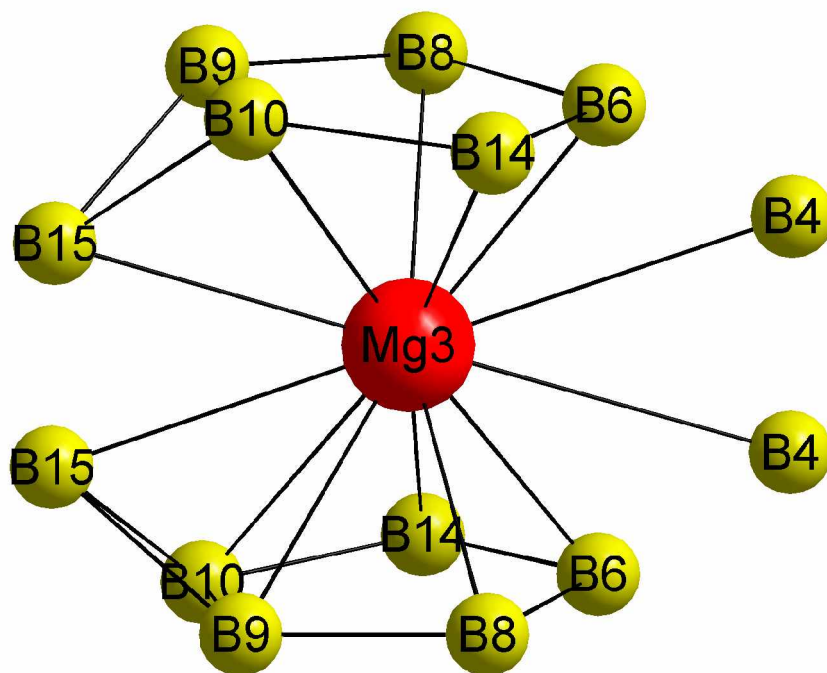


Abbildung 3.3.4.14:
B-Koordinationspolyeder von $\text{Mg}3$.

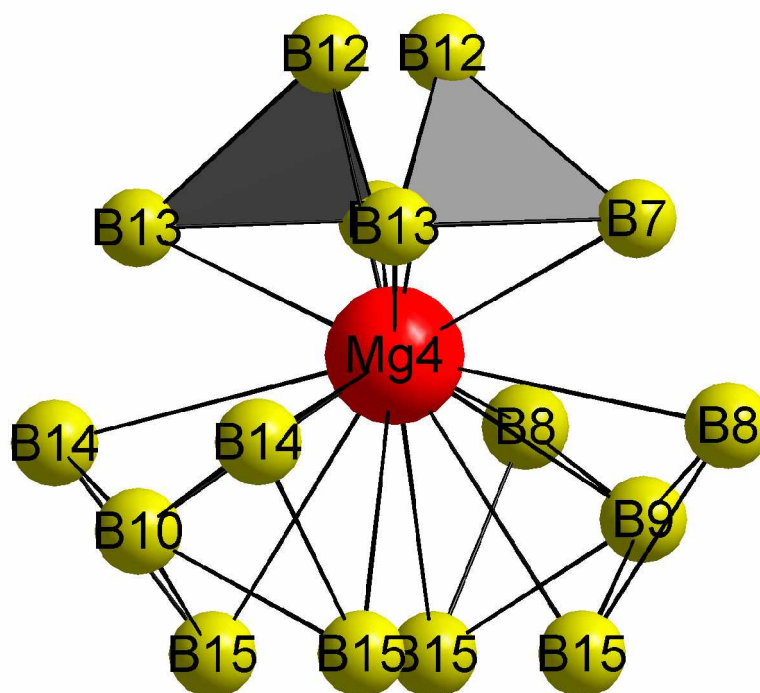


Abbildung 3.3.4.15:
B-Koordinationspolyeder von Mg_4 .

Die beiden B_{28} -Einheiten in MgB_{17} werden über das einzelne B-Atom (B1) miteinander verbunden, so dass sich hier auch von einem B_{57} -Cluster sprechen lässt. Sowohl MO-Berechnungen am Beispiel von $\text{B}_{57}\text{H}_{36}$ [74] als auch das mnopq-Modell von Jemmis [75] zeigen, dass eine solche B_{57} -Einheit drei Elektronen mehr besitzt, als zu deren optimaler Stabilisierung nötig sind. Bei den MO-Berechnungen und dem Jemmis-Modell wurde jedoch vorausgesetzt, dass die Bor-Positionen der B_{57} -Einheit vollständig besetzt sind. Dies ist in MgB_{17} aber nicht der Fall. Im Folgenden wird das Modell von Jemmis auf die B_{57} -Einheit in MgB_{17} übertragen:

Nach Jemmis müssen zur optimalen Stabilisierung des Borskeletts polyedrischer Borane $m + n + o + p - q$ Elektronenpaare zur Verfügung stehen. Dabei beschreibt „m“ die Anzahl der kondensierten Polyeder, „n“ die Anzahl der Boratome des Skeletts und „o“ die Anzahl einzelner Bor-Atome des polyedrischen Borans, die zwei Bor-Polyeder miteinander verbinden. Der Buchstabe „p“ steht für die Anzahl der zur closo-Struktur fehlenden Bor-Atome und „q“ beschreibt die Anzahl der eine B-B-B-Dreiecksfläche überkappenden Bor-Atome. Bei Anwendung der mnopq-Regel auf das B_{57} -Cluster in MgB_{17} ergibt sich, dass zu dessen Stabilisierung 66 Elektronenpaare ($m = 8$; $n = 53,9$; $o = 1$; $p = 3,1$; $q = 0$) benötigt

werden. Werden außerdem die etwa 35 ($36 - 0,08 \times 12 = 35,04$) kovalenten exohedralen 2e2c B-B-Bindungen der B_{57} -Einheit berücksichtigt, so sind zu deren Elektroneutralität insgesamt 167 Elektronen ($66 \times 2 + 35 = 167$) erforderlich. Tatsächlich werden von den 53,9 Bor-Atomen aber nur 161,7 Valenzelektronen zur Verfügung gestellt, so dass die B_{57} -Einheit in MgB_{17} ein Defizit von 5,3 Elektronen besitzt. Des Weiteren ergibt sich nach den Regeln von Longuett-Higgins und Roberts [20] für jedes B_{12} -Ikosaeder ein Defizit von zwei Elektronen. In der rhomboedrischen Elementarzelle von MgB_{17} befinden sich vier B_{12} -Einheiten und ein B_{57} -Cluster, so dass insgesamt 13,3 Elektronen ($4 \times 2 + 5,3 = 13,3$) zur optimalen Stabilisierung des Bor-Gerüsts benötigt werden. Außerdem befinden sich in der rhomboedrischen Elementarzelle 5,85 Magnesium-Atome, welche 11,7 Valenzelektronen liefern können. Damit wird das Bor-Netzwerk von MgB_{17} in guter Näherung entsprechend den aus den Regeln von Longuett-Higgins und Roberts sowie von Jemmis resultierenden elektronischen Anforderungen stabilisiert.

In der Literatur [77] gibt es einen Hinweis darauf, dass Mg- und Si-dotiertes β -rhomboedrisches Bor möglicherweise supraleitend sei. Soga hat an einigen von ihm hergestellten $\text{Mg}_x\text{Si}_x\text{B}_{105}$ -Phasen temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität durchgeführt. Danach gibt es einen temperaturabhängigen Teil der magnetischen Suszeptibilität, der um so deutlicher ausgeprägt ist, je höher der Besetzungsgrad der D-Hohlräume mit Magnesium ist. Die Mg-Atome in den E- und F-Hohlräumen haben hingegen bei keiner Temperatur Einfluss auf die magnetische Suszeptibilität. Ziel muss es also vermutlich sein, den Mg-Dotierungsgrad auf der D-Lage zu erhöhen.

3.4 $B_{24}Mg_2C$

3.4.1 Synthese

Einkristalle von $B_{24}Mg_2C$ konnten in einer Mischung aus Kupfer, Magnesium, Bor und Kohlenstoff im molaren Verhältnis 300 : 100 : 75 : 3 synthetisiert werden. Die Ausgangssubstanzen wurden zunächst vermischt und gepresst. Der Pressling (0,7 g) wurde dann in einen Tiegel aus hexagonalem Bornitrid überführt. Anschließend wurde der Tiegel durch ein Schraubgewinde verschlossen und in eine Tantalampulle eingeführt. Die Tantalampulle wurde im Lichtbogen verschlossen. Diese Arbeiten fanden unter Argon-Atmosphäre statt. Im Folgenden wurde die Tantalampulle in einem Schutzrohr mit 100 K/h auf 1300 °C erhitzt, bei 1300 °C 25 Stunden belassen, anschließend mit 10 K/h auf 500 °C und schließlich mit 100 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde die Ampulle aufgeschnitten, der Bornitridtiegel geöffnet und der darin befindliche Schmelzregulus zur Entfernung von überschüssigem Kupfer und Magnesium in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Die erhaltenen $B_{24}Mg_2C$ -Einkristalle waren schwarz und von kompaktem Habitus (Abbildung 3.4.1.1). Neben $B_{24}Mg_2C$ -Einkristallen wurden auch pulverförmige Produkte erhalten (geschätzte Anteile: 70 Vol% $B_{24}Mg_2C$, 30 Vol% Pulver).

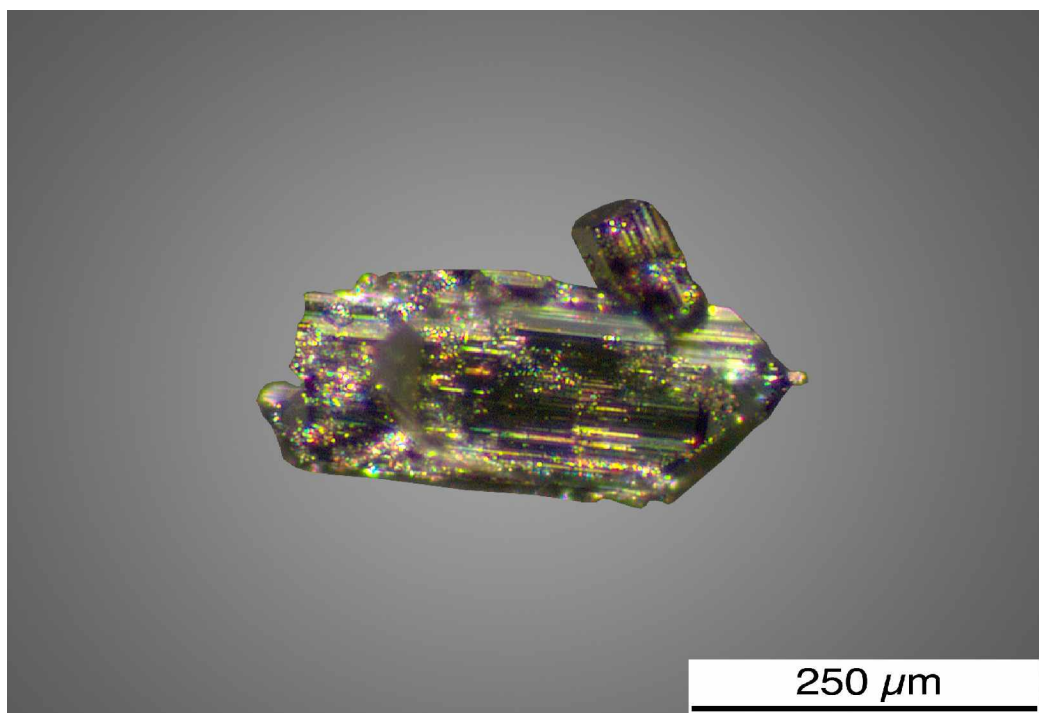


Abbildung 3.4.1.1: $B_{24}Mg_2C$ -Einkristall.

3.4.2 Röntgenographische Untersuchung

Die Untersuchung eines Einkristalls (IPDS I, Fa. STOE) führte auf eine tetragonale Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 8,966(1) \text{ \AA}$ und $c = 5,090(1) \text{ \AA}$, die eine Ähnlichkeit zum sogenannten „tetragonalen Bor (I)“ [76, 77] (Raumgruppe $P4_2/nnm$, $a = 8,75 \text{ \AA}$, $c = 5,06 \text{ \AA}$) nahe legte.

Die Untersuchung der Auslöschungsbedingungen zeigte jedoch, dass die Bedingung $h + k = 2n$ für die $hk0$ -Reflexe deutlich verletzt ist, während die Bedingung $h + l = 2n$ für die $h0l$ -Reflexe eingehalten wird. Die Strukturlösung wurde daher in der Raumgruppe $P\bar{4}n2$ begonnen. Mit den Direkten Methoden (SHELXTL Version 5.1 [45]) wurde ein Strukturmodell erhalten, dessen Verfeinerung auf der Basis von 721 symmetrieunabhängigen Reflexen und 65 freien Variablen bei Zuverlässigkeitswerten von $R_1(F) = 0,0235$ und $wR_2(I) = 0,0591$ konvergierte. Die wechselseitige Freigabe der Besetzungsfaktoren zeigte, dass im Rahmen der Standardabweichungen keine der Positionen eine signifikante Abweichung von einer vollständigen Besetzung aufweist (C: 97(2) %; B: 98(1) % - 102(1) %, Mg1: 97(1) %, Mg2: 98(1) %). Die Summe der Besetzungsfaktoren ergab die Zusammensetzung B₂₄Mg_{1,96}C. Für die weitere Diskussion wird daher weiterhin die Formel B₂₄Mg₂C verwendet. Die thermischen Auslenkungsparameter der Atome sind unauffällig.

Die vollständigen Angaben zur Strukturbestimmung von B₂₄Mg₂C sind in der Tabelle 3.4.2.1 enthalten. Die Atomlagen sowie äquivalente Temperaturfaktoren und Besetzungsfaktoren sind in der Tabelle 3.4.2.2 zusammengestellt. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind in der Tabelle 3.4.2.3 aufgeführt. Ausgewählte Abstände sind in den Tabellen 3.4.2.4 bis 3.4.2.6 und ausgewählte Winkel in der Tabelle 3.4.2.7 aufgelistet.

Tabelle 3.4.2.1: Einzelheiten der Strukturbestimmung von B₂₄Mg₂C:

Kristallform:	kompaktes Polyeder mit glatten Flächen
Farbe des Kristalls:	schwarz-glänzend
Kristallabmessungen:	Kantenlänge: etwa 0,3 mm; Durchmesser: etwa 0,15 mm
Kristallsystem:	tetragonal
Raumgruppe:	P $\bar{4}$ n2
Gitterkonstanten:	a = 8,966(1) Å, c = 5,090(1) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	2
Zellvolumen:	409,16 Å ³
Röntgendichte:	2,589 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS)
Messbereich (hkl):	- 13 ≤ h ≤ 13, - 13 ≤ k ≤ 13, - 7 ≤ l ≤ 6
Messbereich (2Θ):	6° - 66°
Messtemperatur:	21 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 6 min bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ-Verhältnis:	28,89
Gemessene Reflexe:	5255
Unabhängige Reflexe:	722 (davon 670 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	keine
Interner R-Wert:	0,0691 (σ = 0,0327)
Schwächungskoeffizient:	0,27 mm ⁻¹
Strukturlösung:	Direkte Methoden / SHELXTL Version 5.1
Verfeinerung:	SHELXTL Version 5.1
Restelektronendichte:	+ 0,33 e ⁻ /Å ³ , - 0,20 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,07 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1 / [σ ² (F ₀ ²) + (0,0493 · P) ² + 0,00 · P] mit P = (Max(F ₀ ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3
Zahl der Parameter:	64
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0256, wR ₂ (I) = 0,0696

Tabelle 3.4.2.2. Ortskoordinaten, äquivalente Temperaturfaktoren [\AA^2] und Besetzungsfaktoren von B₂₄Mg₂C:

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}	Besetzung
B1	8i	0,7648(1)	0,2516(1)	0,5858(2)	0,0075(2)	1
B2	8i	0,1281(1)	0,1160(1)	0,6247(2)	0,0076(2)	1
B3	8i	0,2692(1)	0,4076(1)	0,5877(3)	0,0076(2)	1
B4	8i	0,4225(1)	0,2593(1)	0,5843(3)	0,0078(2)	1
B5	8i	0,3252(1)	0,0792(1)	0,5982(3)	0,0081(3)	1
B6	8i	0,0983(1)	0,3065(1)	0,5833(3)	0,0078(2)	1
C	2b	0	0	0,5	0,0067(4)	1
Mg1	2a	0	0	0	0,0090(3)	1
Mg2	2d	0	0,5	0,75	0,0126(3)	1

Tabelle 3.4.2.3: Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von B₂₄Mg₂C:

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
B1	0,0077(4)	0,0079(5)	0,0067(5)	-0,0004(4)	-0,0007(4)	0,0008(3)
B2	0,0084(5)	0,0072(5)	0,0072(5)	-0,0004(4)	-0,00004(37)	0,0004(3)
B3	0,0076(4)	0,0080(4)	0,0072(6)	0,00004(38)	-0,0010(4)	0,0005(3)
B4	0,0075(4)	0,008(1)	0,0079(7)	0,0003(5)	0,0010(4)	0,0001(3)
B5	0,0077(4)	0,0082(4)	0,0084(7)	0,0003(4)	0,0009(4)	-0,0001(3)
B6	0,0082(4)	0,0074(4)	0,0079(6)	0,0001(5)	-0,0012(4)	0,0001(3)
C	0,0068(5)	U ₁₁	0,0065(11)	0	0	0
Mg1	0,0067(3)	U ₁₁	0,0135(5)	0	0	0
Mg2	0,0128(3)	U ₁₁	0,0124(5)	0	0	0,0068(3)

Tabelle 3.4.2.4: Ausgewählte endohedrale B-B-Abstände [\AA] des B₁₂-Ikosaeders in B₂₄Mg₂C:

B1-B2	1,875(2) *	B2-B3	1,818(2) *	B3-B6	1,780(2) **
B1-B3	1,788(2) *	B2-B4	1,825(2) *	B4-B5	1,837(1) **
B1-B4	1,774(2) *	B2-B5	1,803(1) *	B5-B5	1,964(3)
B1-B5	1,809(2) *	B2-B6	1,743(2) *	B6-B6	2,082(3)
B1-B6	1,743(2) *	B3-B4	1,913(1) *	Ø	1,823

* Abstände treten zweifach auf.

** Abstände treten vierfach auf.

Tabelle 3.4.2.5: Ausgewählte exohedrale B-B- und B-C-Abstände [Å] des B₁₂-Ikosaeders in B₂₄Mg₂C:

B1-B1	1,680(2) *	B5-B6	1,848(2) *	Ø B-B	1,779
B3-B4	1,759(2) *	B6-B5	1,848(2) *		
B4-B3	1,759(2) *	B2-C	1,674(1) *		

* Abstände treten zweifach auf.

Tabelle 3.4.2.6: Ausgewählte Mg-B- und Mg-C-Abstände [Å] in B₂₄Mg₂C:

Mg1-B2	2,460(1) **	Mg2-B3	2,682(1) **	Mg1-C	2,545(1) *
Mg1-B3	2,273(1) **	Mg2-B5	2,470(1) **	Ø Mg1-B	2,347
Mg1-B4	2,308(1) **	Mg2-B6	2,123(1) **	Ø Mg2-B	2,425

* Abstand tritt zweifach auf; ** Abstände treten vierfach auf.

Tabelle 3.4.2.7: Ausgewählte Winkel [°] in B₂₄Mg₂C:

B2-C-B2	135,5(1)	B2-C-B2	98,26(3)
---------	----------	---------	----------

3.4.3 EDX- und WDX-Untersuchungen

Die EDX-Messungen an mehreren Kristallen ergaben, dass keine anderen Metalle als Magnesium eingebaut sind. Für die WDX-Messung wurde der Kristall der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung B₂₄Mg_{1,96}C in eine Matrix aus Epoxyharz (Type: Epofix; Fa. Struers) und Kupfer (Type: Cu-powder, > 250 µm, p. A; Fa. Merck) eingebettet und angeschliffen. Das Kupfer unterstützt dabei die elektrische Leitfähigkeit des Systems. Das Gewichtsverhältnis von Epoxyharz : Kupfer lag bei 15 : 85. Bei der Analyse wurde nach den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Bor, Kohlenstoff, Magnesium und Kupfer gesucht. In Tabelle 3.4.3.1 sind die über WDX und Röntgendiffraktometrie ermittelten Zusammensetzungen aufgeführt. Das WDX-Ergebnis ist repräsentativ für den Randbereich des Kristalls. In Kapitel 4.2.7 wird auf den Einfluss der Präparationsmethode des Kristalls auf das WDX-Ergebnis näher eingegangen.

Tabelle 3.4.3.1: WDX-Ergebnis des Einkristalls der röntgenographischen Zusammensetzung B₂₄Mg_{1,96}C:

<i>Element</i>	<i>Atom% aus WDX</i>	<i>Röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung [Atom%]</i>
N	0	0
O	0	0
B	88,88	89,02
C	4,09	3,71
Mg	6,96	7,42
Cu	0,07	0

3.4.4 Strukturdiskussion

Die Kristallstruktur von $B_{24}Mg_2C$ (Abbildung 3.4.4.1) lässt sich direkt vom „tetragonalen Bor (I)“ [76, 77] ableiten. Die Basisstruktur ist in beiden Fällen eine tetragonal innenzentrierte Stabpackung von B_{12} -Ikosaedern. Jeder Stab verläuft parallel zur c-Achse und ist von vier anderen Stäben umgeben. Die Ikosaeder benachbarter Stäbe stehen zueinander jeweils auf „Lücke“ (Abbildung 3.4.4.2), wobei sie gegeneinander um einen halben Ikosaeder-durchmesser verschoben sind. Zwischen den Stäben befinden sich Kanäle, in denen in $B_{24}Mg_2C$ Kohlenstoff und Magnesium bzw. nur Magnesium eingelagert sind (Abbildung 3.4.4.1). Die Mg-Atome besetzen zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen.

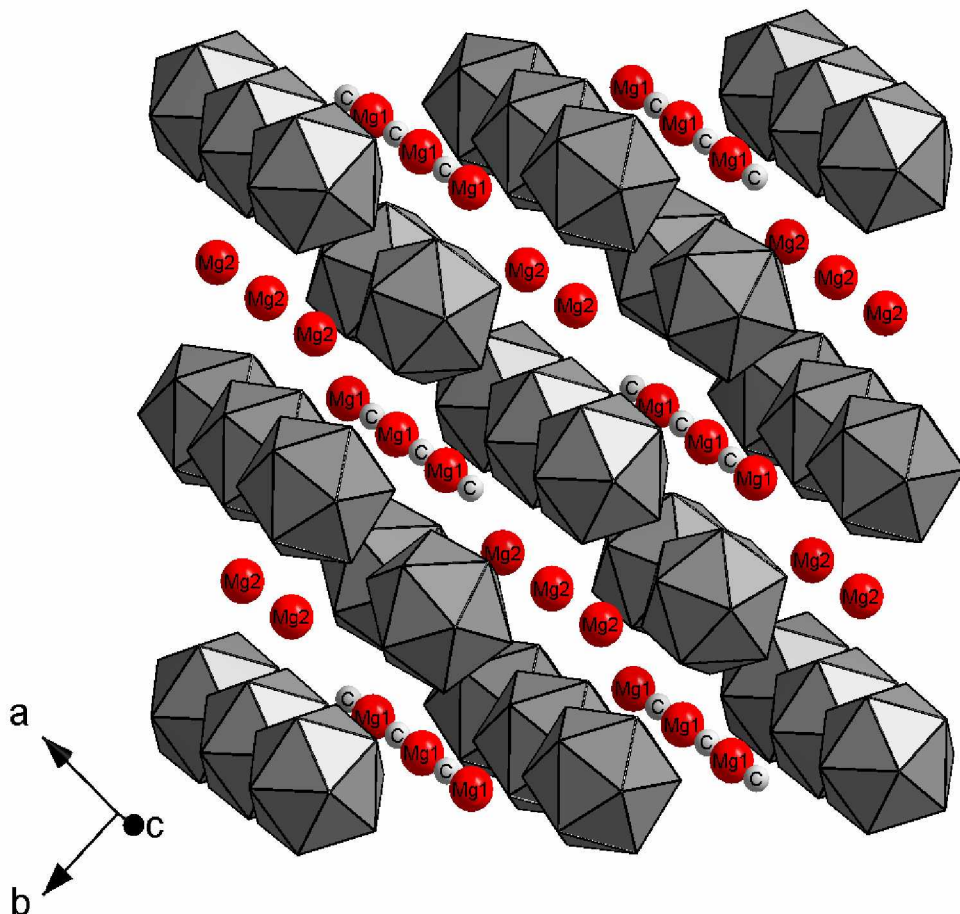


Abbildung 3.4.4.1:
Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $B_{24}Mg_2C$. Die exohedralen Ikosaederbindungen sind hier nicht berücksichtigt.

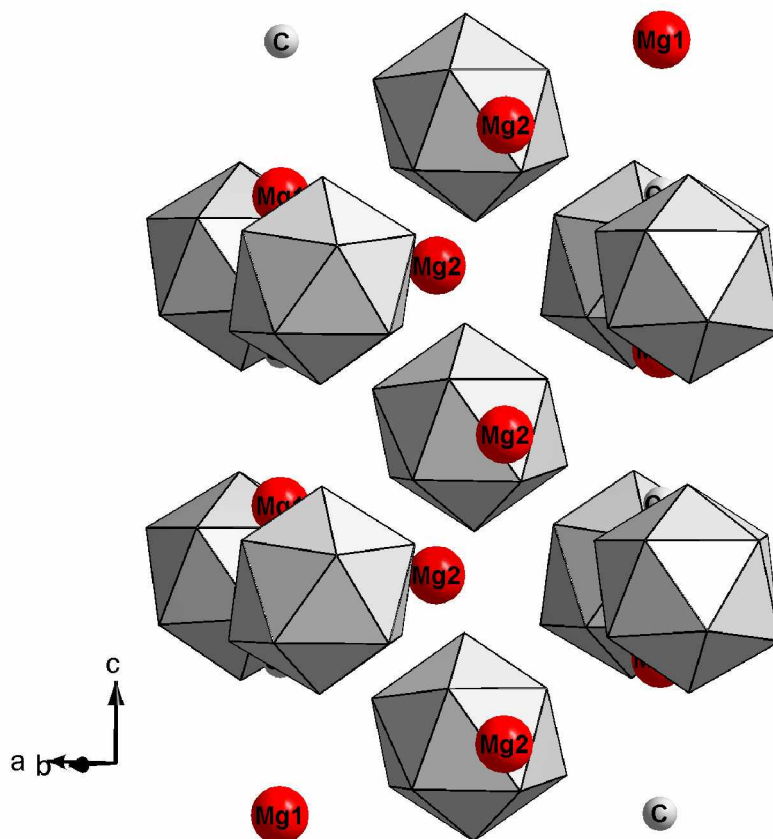
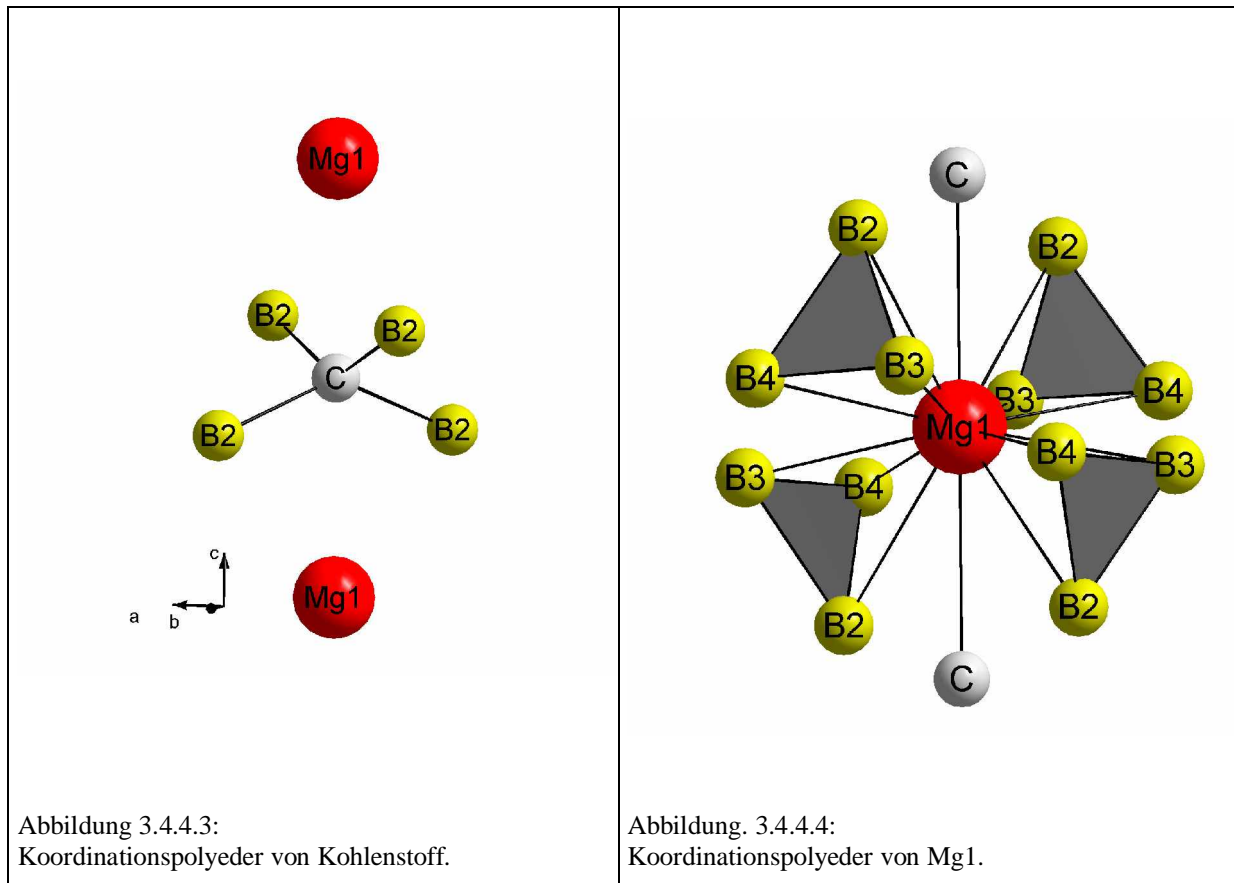


Abbildung 3.4.4.2:

Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $B_{24}Mg_2C$. Die Ikosaeder benachbarter Ikosaederstäbe stehen zueinander auf „Lücke“. Die exohedralen Ikosaederbindungen sind hier nicht berücksichtigt.

Die eine Hälfte der Kanäle zwischen den Ikosaederstäben wird abwechselnd durch C-Atome und Mg1-Atome besetzt (Abbildung 3.4.4.1). Da die Atome um ein Viertel der c-Achse gegen die Zentren der Ikosaeder verschoben sind (Lagesymmetrie $\bar{4}$), können diese Positionen als Tetraederlücken in der Anordnung der Ikosaeder betrachtet werden. Die Differenzierung zwischen den Lagen erfolgt durch die Eigensymmetrie der Ikosaeder. Diese sind so orientiert, dass auf die C-Atome jeweils vier Ikosaederspitzen (Abbildung 3.4.4.3) und auf die Mg1-Atome jeweils vier Ikosaederflächen (Abbildung 3.4.4.4) weisen. Die C-Atome verknüpfen über kovalente 2e2c-Bindungen vier B_{12} -Ikosaeder verschiedener Ikosaederstäbe. Die B-C-B-Bindungswinkel von $98,26(3)^\circ$ (vierfach) und $135,5(1)^\circ$ (zweifach) entsprechen einem stark gestauchten Tetraeder. Die Mg1-Atome befinden sich oberhalb und unterhalb der C-Atome (Blickrichtung entlang der c-Achse) und besitzen jeweils eine zwölfwache B-Koordination nach einem (8 + 4)-Muster mit Mg1-B-Abständen von $2,273(1) \text{ \AA}$ (vierfach), $2,308(1) \text{ \AA}$ (vierfach) und $2,460(1) \text{ \AA}$ (vierfach). Dieses B-Koordinationspolyeder kann als verzerrtes

Friauf-Polyeder bzw. verzerrtes, gekapptes Tetraeder aufgefasst werden. Außerdem wird Mg1 von zwei C-Atomen koordiniert, so dass für Mg1 insgesamt die Koordinationszahl 14 resultiert. Der Mg-C-Abstand von 2,545(1) Å ist unauffällig und liegt in einem Bereich, wie er auch in MgB_2C_2 [44] und in den in dieser Arbeit vorgestellten Magnesiumboridcarbiden gefunden wird.



In der anderen Hälfte der Kanäle können Oktaederlücken definiert werden, die einen Abstand von $c/2$ besitzen und jeweils zwei kürzere und vier längere Abstände zu den Ikosaederzentren aufweisen. Die Hälfte dieser Oktaederlücken ist mit Mg2-Atomen besetzt, wobei der Abstand zwischen den Mg2-Atomen der Gitterkonstante c entspricht. Für Mg2 ergibt sich eine zwölfache B-Koordination (Abbildung 3.4.4.5) nach einem (4 + 4 + 4)-Muster, mit Mg-B-Abständen von 2,123(1) Å (vierfach), 2,470(1) Å (vierfach) und 2,682(1) Å (vierfach). Insgesamt liegen die Mg-B-Abstände in einem Bereich, wie er beispielsweise auch in MgB_2 [35], MgB_4 [36], MgB_2C_2 [44] und in den in dieser Arbeit vorgestellten Magnesiumboriden und -boridcarbiden auftritt.

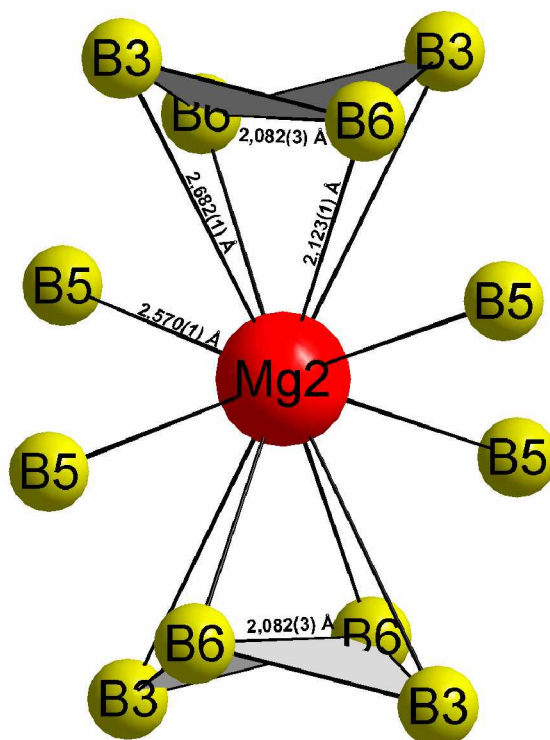


Abbildung 3.4.4.5:
Koordinationspolyeder von Mg_2 .

Der kurze Abstand von $2,123(1) \text{ \AA}$ tritt zwischen Mg_2 und B_6 auf, wobei hier Mg_2 von zwei Ikosaederkanten koordiniert wird. Vermutlich weitet sich die B_6-B_6 -Bindung aufgrund der Nähe von Mg_2 zu den B_6 -Atomen auf einen für $B-B$ -Bindungen ungewöhnlich großen Abstand von $2,082(3) \text{ \AA}$ auf. Aus den kurzen Mg_2-B_6 -Abständen resultiert eine Aufweitung der Ikosaederpackung senkrecht zu den B_6-B_6 -Bindungen. Da nun die Mg_2-B_6 -Bindungen bzw. die entsprechenden $B_{12}-Mg_2-B_{12}$ -Gruppen in benachbarten Oktaederkanälen alternierend orthogonal zueinander angeordnet sind (Abbildung 3.4.4.6), erfolgt die Aufweitung der Ikosaederpackung in beide Richtungen, so dass kein Abbau von der tetragonalen (Punktgruppe $\bar{4}$) zur orthorhombischen Symmetrie stattfindet.

In $B_{24}Mg_2C$ erfolgt durch die nur teilweise Besetzung der Oktaederlücken mit Mg_2 ein Symmetrieabbau von $P4_2/nm$ nach $P\bar{4}n2$. In $P4_2/nm$ wären die Positionen im Abstand von $c/2$ symmetrieäquivalent (Lage 4c). Weiterhin erlaubt diese Symmetriereduktion eine Verschiebung der Ikosaeder um etwa $0,1 \text{ \AA}$ von der diagonalen Spiegelebene weg in Richtung

der (110)-Flächendiagonale. Diese Verschiebung ist auf die ungewöhnlich kurzen Abstände zwischen Mg2 und B6 zurückzuführen.

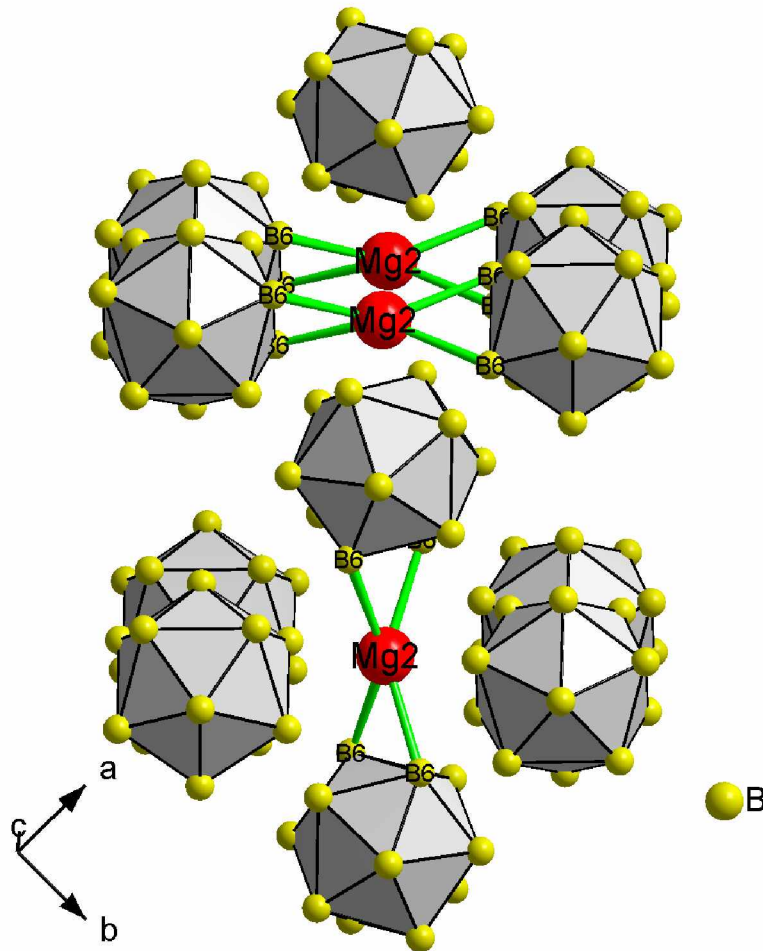


Abbildung 3.4.4.6:

Die alternierend orthogonale Anordnung von Mg2-B6-Bindungen (grün) bzw. der entsprechenden B_{12} -Mg2- B_{12} -Gruppen in benachbarten Oktaederkanälen ermöglicht die Beibehaltung der tetragonalen Symmetrie von $B_{24}Mg_2C$.

Nach den Regeln von Longuet-Higgins und Roberts [20] benötigt jedes Ikosaeder in einem dreidimensionalen Ikosaedernetz zur optimalen Stabilisierung zwei zusätzliche Elektronen. Im Fall von $B_{24}Mg_2C$ werden pro Formeleinheit also vier Elektronen benötigt (das Heteroelement Kohlenstoff braucht nicht weiter berücksichtigt zu werden, da es vier kovalente Bindungen ausbildet). Unter der Annahme, dass ein Mg-Atom zwei Elektronen an

das Borgerüst abgibt, stimmt somit die röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung mit den Regeln von Longuett-Higgins und Roberts optimal überein.

Die Atomvalenz eines Atoms i ergibt sich aus der Summe aller Bindungsordnungen, die von dem Atom i ausgehen [38]. Nur bei regelmäßiger Koordination des Atoms i durch das Atom j , d.h. bei gleichlangen Abständen zwischen dem Atom i und den koordinierenden Atomen j gilt entsprechend der 2. Pauling'schen Regel [79] folgende Gleichung:

Gleichung 3.4.4.1:

$$s = V_i / \text{KOZ}$$

s = Bindungsordnung zwischen dem Atom i und Atom j

V_i = Atomvalenz des Atoms i

KOZ = Anzahl der das Atom i koordinierenden Atome j

Sind die Abstände zwischen dem Atom i und den koordinierenden Atomen j unterschiedlich lang, können die jeweiligen Bindungsordnungen nach Gleichung 3.4.4.2 (klassisches Pauling-Modell [80]) berechnet werden. Hierbei ergibt sich eine nicht-lineare Beziehung zwischen Bindungslänge und Bindungsordnung.

Gleichung 3.4.4.2:

$$s = \exp [(R_{ij} - d_{ij}) / b]$$

s = Bindungsordnung zwischen dem Atom i und Atom j

R_{ij} = Bond Valence Parameter (Einfachbindungsabstand zwischen den Atomen i und j)

d_{ij} = Experimentell bestimmter Abstand zwischen den Atomen i und j

b = empirische Konstante (0,31)

Formal stellt der Bond Valence Parameter R_{ij} die Länge der Einfachbindung zwischen den Atomen i und j dar. O’Keeffe und Brese haben ein Modell [78] für die Berechnung des Bond Valence Parameters R_{ij} entwickelt, nach dem sich R_{ij} aus den Allred-Rochow-Elektro negativitäten sowie experimentell bestimmten Atomradien der entsprechenden Atome errechnen lassen soll.

Nach dem Modell von O’Keeffe und Brese liegen die R_{ij} -Werte (Einfachbindungsabstände) für Mg-B bei 2,0 Å und für Mg-C bei 1,96 Å. Werden nun die einzelnen Bindungsordnungen für $B_{24}Mg_2C$ aus Gleichung 3.4.4.2 errechnet und entsprechend summiert, so resultieren Atomvalenzen von 4,68 für Mg1 und 4,23 für Mg2. Diese Atomvalenzen weichen jedoch deutlich von den erwarteten Atomvalenzen ab, die im Bereich von 2,0 liegen sollten. Der Unterschied wird darauf zurückgeführt, dass das Modell von O’Keeffe und Brese zur Berechnung von Einfachbindungsabständen nur für Verbindungen gilt, deren Atome Punktladungen aufweisen, also keine Anion-Anion-Bindungen (in borreichen Boriden liegen jedoch Bor-Cluster vor) bzw. Kation-Kation-Bindungen besitzen [81].

Obwohl also keine absoluten Mg-B-Bindungsordnungen in $B_{24}Mg_2C$ bestimmt werden können, können die Mg-B-Bindungsordnungen dennoch relativ miteinander verglichen werden (Basis: $R_{ij} = 2,0$ Å). Es wird deutlich, dass Mg1 eine Position innerhalb seines Hohlraums besetzt, aus der mit jedem der vier, über eine B2-B3-B4-Dreiecksfläche koordinierenden Ikosaeder eine summierte Mg-B-Bindungsordnung von 1,01 folgt. Die entsprechenden elektronischen Mg1- B_{12} -Wechselwirkungen sind also identisch. Mg2 tätigt hingegen stärkere elektronische Wechselwirkungen mit den über eine B3-B6-B6-B3-Einheit koordinierenden Ikosaedern (summierte Mg-B-Bindungsordnung eines Ikosaeders: 1,57) als mit den über Spitze (B5) koordinierenden Ikosaedern (Mg-B-Bindungsordnung eines Ikosaeders: 0,22). Dennoch sind auch hier alle Ikosaeder bezüglich ihrer elektronischen Wechselwirkung mit Mg2 äquivalent, da jedes Ikosaeder Mg2 sowohl mit einer B3-B6-B6-B3-Einheit als auch mit einer B5-Spitze koordiniert.

Auch zeigen die sehr ähnlichen summierten Mg1-B- und Mg2-B-Bindungsordnungen von 4,04 und 4,23 (Basis: $R_{ij} = 2,0$ Å), dass Mg1 und Mg2 vergleichbare elektronische Wechselwirkungen mit dem Bornetzwerk eingehen.

In $B_{24}Mg_2C$ bildet jedes B-Atom des Ikosaeders jeweils eine kovalente exohedrale $2e2c$ -Bindung. Es ergeben sich zehn B-B-Bindungen zu den benachbarten Ikosaedern und zwei zu den isolierten C-Atomen. Die exohedralen B-B-Abstände (1,680(2) Å - 1,848(2) Å, Durchschnitt: 1,779 Å) sind im Mittel etwas kürzer als die Bindungen innerhalb des Ikosaeders

(1,743(2) Å - 2,082(3) Å, Durchschnitt: 1,823 Å). Diese Verhältnisse sind typisch für borreiche Boride [29]. Ein besonders kurzer interikosaedrischer Abstand (1,680(2) Å) tritt zwischen den B1-Atomen auf. Die B1-Atome sind am weitesten von Magnesium entfernt (3,694 Å) und verbinden die B_{12} -Ikosaeder in Richtung der c-Achse zu Stäben. Insgesamt liegen die B-B-, B-C- und Mg-B-Abstände in $B_{24}Mg_2C$ in Bereichen, wie sie beispielsweise auch in $Mg_2B_2C_2$ [44] und in den in dieser Arbeit vorgestellten Magnesiumboriden gefunden werden.

Vergleich von $B_{24}Mg_2C$ mit anderen Varianten des „tetragonalen Bor (I)“

Das „tetragonale Bor (I)“ wurde erstmals 1943 als neue Bor-Modifikation veröffentlicht. Die Struktur wurde als bemerkenswert einfach beschrieben, wonach sie aus einem Gerüst von B_{12} -Ikosaedern besteht, die durch exohedrale B-B-Bindungen und zusätzlich durch isolierte, tetraedrisch koordinierte B-Atome miteinander verbunden sind [82]. In späteren Untersuchungen zeigte sich jedoch, dass die Entstehung dieser Modifikation nur in Gegenwart von geringen Mengen Kohlenstoff respektive Stickstoff beobachtet wird und diese Phasen somit als borreiche Boride der Zusammensetzung $B_{25}C$ [83-86] bzw. $B_{25}N$ [83-86] formuliert werden müssen. Der Grund für die ausgeprägte Tendenz zum Einbau von C und N ist qualitativ darin zu sehen, dass B_{12} -Ikosaeder mit zwölf exohedralen Bindungen im Sinne der Wade-Regeln [18, 19] als B_{12}^{2-} -Einheiten besonders stabil sind, wodurch der Einbau von elektronenreicheren Elementen begünstigt wird. Die zur Stabilisierung des Ikosaedergerüsts notwendigen zusätzlichen Elektronen können dabei aber auch über den Einbau von Metallatomen erhalten werden.

In Tabelle 3.4.4.1 sind sämtliche neben $B_{24}Mg_2C$ bisher bekannten borreichen Boride aufgeführt, die sich vom „tetragonalen Bor (I)“ ableiten, also analoge Borgerüste besitzen. Im Weiteren erfolgt eine Diskussion der Besetzungsmuster der Tetraeder- und Oktaederlücken im Ikosaedernetzwerk solcher Verbindungen, in die Metallatome eingebaut sind.

Tabelle 3.4.4.1: Kristallographische Angaben aus der Literatur zu den Varianten des „tetragonalen Bor (I)“:

Bezeichnung	Symmetrie / Raumgruppe	Gitterkonstanten [Å]	Ref.	Syntheseprodukt
B ₂₅ C	P4 ₂ /nnm	a = 8,753(4), b = 5,093(15)	[83-86]	Einkristalle
B ₂₅ N	P4 ₂ /nnm	a = 8,634(4), b = 5,128(3)	[83-86]	Einkristalle
B ₄₈ Al ₃ C ₂ (Raumtemperaturform)	Ima2	a = 12,390(3), b = 10,136(4), c = 12,637(3)	[87]	Einkristalle
B ₂₅ AlCu _{0,8}	P 4̄ n2	a = 9,002(3), b = 5,069(2)	[88]	Einkristalle
B ₄₈ Al ₃ Si	tetragonal	a = 8,91, b = 5,05	[89]	Pulver
B ₄₈ Al _{1,5} Si _{1,5} C ₂	Ima2	a = 12,360(8), b = 10,145(3), c = 12,585(7)	[87]	Einkristalle
B ₂₄ AlBe	P4 ₂ /nnm	a = 8,82, b = 5,08	[90]	Einkristalle
B ₂₄ CTi _{0,93}	P4 ₂ /nnm	a = 8,857(9), b = 5,070(12)	[91]	Einkristalle
B ₂₄ CV _{0,65}	P4 ₂ /nnm	a = 8,876(1), b = 5,062(1)	[91]	Einkristalle
B ₂₅ Ni	P4 ₂ /nnm	a = 8,986(6), b = 5,078(3)	[92]	Einkristalle
B ₂₅ Ti _{0,94}	P4 ₂ /nnm	a = 8,830(9), b = 5,072(12)	[93]	Einkristalle
B ₂₅ V _{0,76}	P4 ₂ /nnm	a = 8,824(9), b = 5,072(12)	[93]	Pulver
BeB ₁₂	tetragonal	a = 8,80, b = 5,08	[94]	Einkristalle
BeSiB ₁₂	analog BeB ₁₂	-	[95]	Einkristalle
B ₂₅ Zn	tetragonal	a = 9,006(8), b = 5,062(5)	[96]	Pulver

Bei dem von unserer Arbeitsgruppe vorgeschlagenen Modell der Tieftemperaturform von B₄₈Al₃C₂ [87] (exakte Zusammensetzung B₄₈Al_{2,7}C₂) werden die Tetraederlücken im Ikosaedernetzwerk mit Aluminium und Kohlenstoff besetzt. Die Oktaederlücken sind partiell mit Aluminium gefüllt. Für das Al-Atom (Al1) auf der Oktaederlage ergeben sich vier sehr kurze Abstände von 2,036(4) Å (zweifach) und 2,052(6) Å (zweifach) zu zwei kristallographisch unterschiedlichen Bor-Atomen, wobei Al1 dabei von zwei Ikosaederkanten

koordiniert wird. Für diese beiden Ikosaederkanten resultiert eine B-B-Bindungsaufweitung mit einem B-B-Abstand von $2,023(10) \text{ \AA}$ bzw. $2,004(9) \text{ \AA}$, woraus eine Aufweitung der Ikosaederpackung orthogonal zu diesen langen B-B-Bindungen erfolgt. Im Gegensatz zu $B_{24}Mg_2C$ (Abbildung 3.4.4.6) erfolgt die Aufweitung aber nur in eine Richtung, da die entsprechenden $B_{12}-Al1-B_{12}$ -Gruppen alle parallel zueinander angeordnet sind (Abbildung 3.4.4.7). Als Konsequenz ergibt sich für die Tieftemperaturmodifikation von $B_{48}Al_3C_2$ ein Abbau von der tetragonalen zur orthorhombischen Symmetrie. Da Aluminium mehr Valenzelektronen als Magnesium an das elektronendefizitäre Borgerüst abgeben kann, ist der niedrigere Aluminiumgehalt im Kristall verständlich (Al liefert pro Formeleinheit 8,1 Elektronen, Magnesium 8,0 Elektronen).

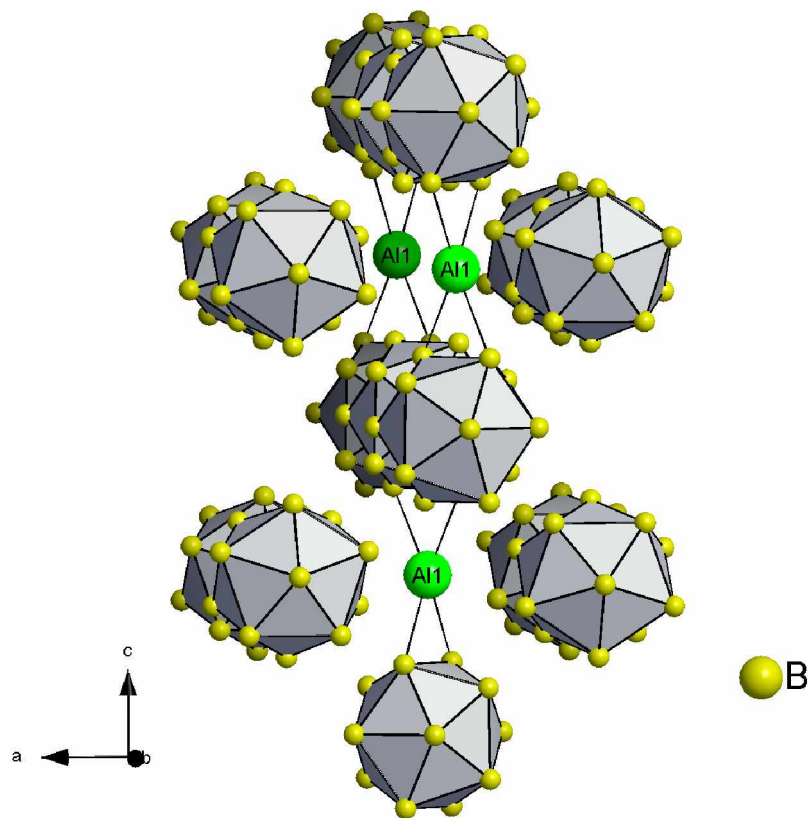


Abbildung 3.4.4.7:

Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von $B_{48}Al_3C_2$. Die $B_{12}-Al1-B_{12}$ -Gruppen sind alle parallel zueinander angeordnet. Dadurch findet eine Aufweitung des Ikosaedernetzes in Richtung der c-Achse statt, was wiederum einen Abbau von der tetragonalen zur orthorhombischen Symmetrie zur Folge hat.

Von Higashi wurde eine ternäre Phase der Zusammensetzung $B_{25}AlCu_{0,8}$ beschrieben [88]. Nach Higashi werden die Tetraederlücken im Ikosaedernetzwerk von $B_{25}AlCu_{0,8}$ mit Aluminium und Bor besetzt. Der niedrige Temperaturfaktor des Bor-Atoms deutet aber auf eine zumindest partielle Besetzung dieser Lage mit Kohlenstoff hin. In $B_{25}AlCu_{0,8}$ zeigt ein Oktaederkanal ein Besetzungsmuster in der Art, dass zwei kristallographisch unterschiedliche Cu-Atome benachbarte Oktaederlücken alternierend besetzen. Die Besetzungsfaktoren liegen dabei bei 76,0(4) % für Cu1 und bei 2,8(4) % für Cu2. Für Cu1 ergeben sich vier sehr kurze Abstände (2,049(4) Å) zu vier kristallographisch äquivalenten B-Atomen, wobei Cu1 dabei von zwei Ikosaederkanten koordiniert wird. Für diese beiden Ikosaederkanten resultiert eine B-B-Bindungsaufweitung mit einem B-B-Abstand von jeweils 2,026(3) Å, woraus eine Aufweitung der Ikosaederpackung orthogonal zu diesen langen B-B-Bindungen erfolgt. Der B-B-Abstand der Ikosaederkanten, die an Cu2 koordiniert sind, liegt hingegen bei nur 1,951(3) Å, so dass hier keine Aufweitung der Ikosaederpackung erfolgt. Der „kurze“ B-B-Abstand von 1,951(3) Å kann als Artefakt der erheblichen Unterbesetzung der Cu2-Lage aufgefasst werden. Wäre also die Besetzung der Cu2-Lage höher, würde vermutlich auch hier eine deutliche B-B-Bindungsaufweitung beobachtet werden. Ebenso wie bei $B_{24}Mg_2C$ kann die Beibehaltung der tetragonalen Symmetrie von $B_{25}AlCu_{0,8}$ nun darauf zurückgeführt werden, dass die kurzen Cu1-B-Bindungen bzw. die entsprechenden B_{12} -Cu1- B_{12} -Gruppen um 90 ° alternierend zueinander angeordnet sind (analog Abbildung 3.4.4.6).

Von Lamikov wurde die Verbindung $B_{48}Al_3Si$ [89] anhand von röntgenographischen Pulvermethoden charakterisiert. Hillebrecht und Meyer erhielten diese Verbindung jedoch nur in Gegenwart von Kohlenstoff, wobei als Zusammensetzung die Stöchiometrie $B_{48}Al_{1,4}Si_{1,6}C_2$ angegeben wurde [87]. Einkristalldiffraktometrische Untersuchungen führten dabei auf eine orthorhombisch-innenzentrierte Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 12,360(8)$ Å, $b = 10,145(3)$ Å und $c = 12,585(7)$ Å. Aufgrund dieser Metrik wurde eine Isotypie zu $B_{48}Al_3C_2$ (Raumgruppe $Ima2$, Gitterkonstanten $a = 12,390(3)$ Å, $b = 10,136(4)$ Å, $c = 12,637(3)$ Å) angenommen. Aus den Gitterkonstanten von $B_{48}Al_{1,4}Si_{1,6}C_2$ wurde geschlossen, dass die Al-Atome auf den Oktaederlagen teilweise durch Silizium substituiert sind. Analog zu $B_{48}Al_3C_2$ (vgl. oben) ist die orthorhombische Symmetrie von $B_{48}Al_{1,4}Si_{1,6}C_2$ eine Folge der Aufweitung der Ikosaederpackung in nur eine Richtung (analog Abbildung 3.4.4.7)

Von Krogmann und Becher wurde ein aluminium- und berylliumhaltiges „tetragonales Bor (I)“ der Formel $AlBeB_{24}$ [90] beschrieben. In $AlBeB_{24}$ befinden sich die Aluminium-

Atome in den Tetraederlücken des Ikosaedernetzwerks. Für Beryllium wird angenommen, dass es ikosaedrische Bor-Atome substituiert. Die Oktaederlücken bleiben unbesetzt, so dass keine Aufweitung des Ikosaedernetzwerks in eine bestimmte Richtung erfolgt. Die tetragonale Symmetrie von $AlBeB_{24}$ ist somit sinnvoll.

Auch die Phasen $B_{24}CTi_{0,93}$ [91], $B_{24}CV_{0,65}$ [91], $B_{25}Ni$ [92], $B_{25}Ti_{0,94}$ [93] und $B_{25}V_{0,76}$ [93] leiten sich vom „tetragonalen Bor (I)“ ab. Die Tetraederlücken im Bornetzwerk dieser Verbindungen werden von den Übergangsmetallatomen und von Kohlenstoff ($B_{24}CTi_{0,93}$, $B_{24}CV_{0,65}$) bzw. Bor ($B_{25}V_{0,76}$, $B_{25}Ni$) besetzt. Die Oktaederlücken bleiben in allen Phasen komplett unbesetzt. Es ist somit verständlich, dass für diese Verbindungen ausschließlich tetragonale Symmetrie beobachtet wird.

Korreliert man also die Besetzungsmuster der Oktaederpositionen von $B_{24}Mg_2C$, $B_{48}Al_3C_2$, $B_{25}AlCu_{0,8}$, $B_{24}BeAl$, $B_{48}Al_{1,4}Si_{1,6}C_2$, $B_{24}CTi_{0,93}$, $B_{24}CV_{0,65}$, $B_{25}Ni$, $B_{25}Ti_{0,94}$ und $B_{25}V_{0,76}$ mit den daraus resultierenden Kristallsystemen, so ergibt sich strukturell ein bemerkenswert geschlossenes Bild.

Auf eine Diskussion der Kristallstrukturen der Phasen BeB_{12} [94], $BeSiB_{12}$ [95] und $B_{25}Zn$ [96] wird verzichtet, da hierzu in der Literatur nur unvollständige Angaben existieren.

3.5 $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch)

3.5.1 Synthese

Einkristalle von $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) konnten in einer Mischung aus Kupfer, Magnesium, Bor und Kohlenstoff im molaren Verhältnis 300 : 100 : 9 : 2 synthetisiert werden. Die Ausgangssubstanzen wurden zunächst vermischt und gepresst. Der Pressling (2,0 g) wurde dann in einen Tiegel aus hexagonalem Bornitrid überführt. Anschließend wurde der Tiegel durch ein Schraubgewinde verschlossen und in eine Tantalampulle eingeführt. Die Tantalampulle wurde im Lichtbogen verschlossen. Diese Arbeiten fanden unter Argon-Atmosphäre statt. Im Folgenden wurde die Tantalampulle in einem Schutzrohr mit 100 K/h auf 1600 °C erhitzt, bei 1600 °C 40 Stunden belassen, anschließend mit 10 K/h auf 800 °C und schließlich mit 100 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde die Ampulle aufgeschnitten, der Bornitridtiegel geöffnet und der darin befindliche Schmelzregulus zur Entfernung von überschüssigem Kupfer und Magnesium in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Die erhaltenen Einkristalle von $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) waren schwarz und von unregelmäßigem Habitus (Abbildung 3.5.1.1). Als Produkte wurden außerdem Einkristalle von MgB_7 (Kapitel 3.1) und $B_{50}Mg_3C_8$ (Kapitel 3.7) sowie eine weiße polykristalline Substanz erhalten (geschätzte Anteile: 90 Vol% $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch), 2 Vol% MgB_7 , 2 Vol% $B_{50}Mg_3C_8$, 6 Vol% weiße Polykristalle).

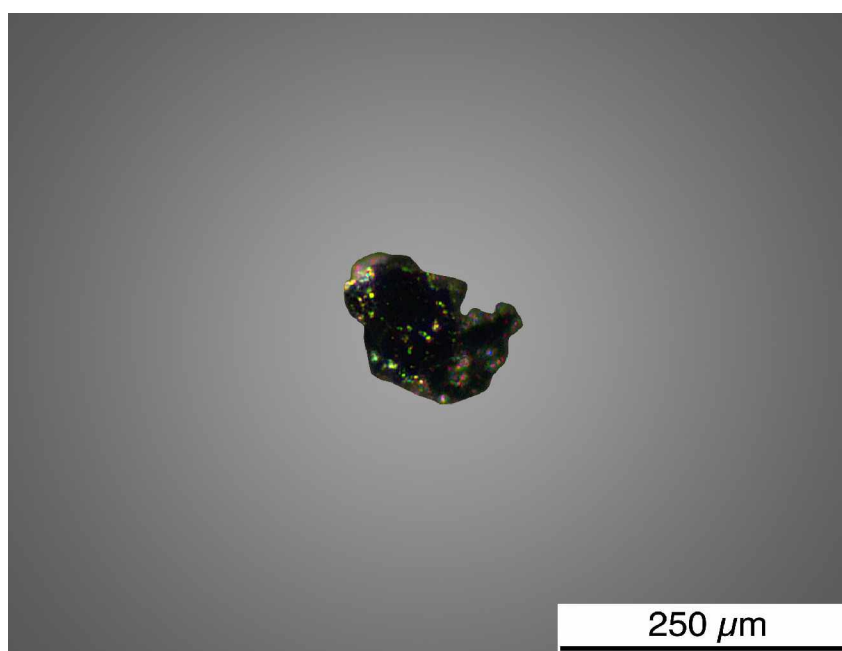


Abbildung 3.5.1.1: $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch)-Einkristall.

3.5.2 Röntgenographische Untersuchung

Die Untersuchung eines Einkristalls (IPDS I, Fa. STOE) führte auf eine orthorhombische Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 5,607(1) \text{ \AA}$, $b = 9,839(2) \text{ \AA}$ und $c = 7,961(2) \text{ \AA}$. Die Metrik der Elementarzelle legte eine Ähnlichkeit zu MgB_7 nahe, dessen Strukturlösung (Raumgruppe Imma, $a = 5,991(1) \text{ \AA}$, $b = 10,552(2) \text{ \AA}$, $c = 8,162(2) \text{ \AA}$) in dieser Arbeit (Kapitel 3.1) erstmals anhand von Einkristallen erfolgte.

Die Untersuchung der Auslöschungsbedingungen zeigte, dass die Bedingungen $h + k + l = 2n$ für alle hkl-Reflexe und $h = 2n$ für die hk0-Reflexe eingehalten werden. Die Strukturlösung wurde daher in der Raumgruppe Imma begonnen. Mit den Direkten Methoden (SHELXTL Version 5.1 [45]) wurde ein Strukturmodell erhalten, dessen Verfeinerung auf der Basis von 460 symmetrieunabhängigen Reflexen und 43 freien Variablen bei Zuverlässigkeitswerten von $R_1(F) = 0,0613$ und $wR_2(I) = 0,1566$ konvergierte. Die wechselseitige Freigabe der Besetzungsfaktoren für die B- und C-Positionen zeigte, dass im Rahmen der Standardabweichungen keine der Positionen eine signifikante Abweichung von einer vollständigen Besetzung (C: 96,1(13) %, B: 99,6(17) % - 101(2) %) aufweist. Auch die Temperaturfaktoren der B- und C-Atome änderten sich bei Freigabe der Besetzungsfaktoren nicht wesentlich. Die Mg-Lage zeigt eine leichte Unterbesetzung (94,47(10) %), bei unauffälligen Temperaturfaktoren. Die Summe der Besetzungsfaktoren ergab die Zusammensetzung $B_{12}Mg_{0,94}C_2$. Für die weitere Diskussion wird daher weiterhin die Formel $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) verwendet. Der Anhang „orthorhombisch“ wird deshalb erwähnt, weil in dieser Arbeit (Kapitel 3.6) eine weitere Verbindung der Zusammensetzung $B_{12}MgC_2$, jedoch mit monokliner Metrik vorgestellt wird.

Die vollständigen Angaben zur Strukturbestimmung sind in der Tabelle 3.5.2.1 enthalten. Atomlagen sowie äquivalente Temperaturfaktoren und Besetzungsfaktoren sind in der Tabelle 3.5.2.2 zusammengestellt. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind in der Tabelle 3.5.2.3 aufgeführt. Ausgewählte Abstände sind in den Tabellen 3.5.2.4 bis 3.5.2.7 und ausgewählte Winkel in der Tabelle 3.5.2.8 aufgelistet.

Tabelle 3.5.2.1: Einzelheiten der Strukturbestimmung von B₁₂MgC₂ (orthorhombisch):

Kristallform:	unregelmäßiges Polyeder
Farbe des Kristalls:	schwarz
Kristallabmessungen:	Kantenlänge: etwa 0,15 mm, Durchmesser: etwa 0,15 mm
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	Imma
Gitterkonstanten:	a = 5,607(1) Å, b = 9,839(2) Å, c = 7,961(2) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	4
Zellvolumen:	439,13 Å ³
Röntgendichte:	2,672 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS)
Messbereich (hkl):	-8 ≤ h ≤ 8, -14 ≤ k ≤ 14, -12 ≤ l ≤ 11
Messbereich (2Θ):	7° - 66°
Messtemperatur:	21 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 6 min bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ-Verhältnis:	33,44
Gemessene Reflexe:	2838
Unabhängige Reflexe:	460 (davon 411 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	keine
Interner R-Wert:	0,0915 (σ = 0,040)
Schwächungskoeffizient:	0,24 mm ⁻¹
Strukturlösung:	Direkte Methoden / SHELXTL Version 5.1
Verfeinerung:	SHELXTL Version 5.1
Restelektronendichte:	+ 0,91 e ⁻ /Å ³ , - 0,50 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,15 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1 / [σ ² (F ₀ ²) + (0,0739 · P) ² + 1,70 · P] mit P = (Max(F ₀ ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3
Zahl der Parameter:	43
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0613, wR ₂ (I) = 0,1566

Tabelle 3.5.2.2: Ortskoordinaten, äquivalente Temperaturfaktoren [\AA^2] und Besetzungsfaktoren von B₁₂MgC₂ (orthorhombisch):

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}	Besetzung
B1	16j	0,2609(4)	0,4151(2)	0,9483(2)	0,0083(5)	1
B2	8h	0	0,3325(3)	0,9798(3)	0,0084(6)	1
B3	16j	0,1614(4)	0,4358(2)	0,8391(2)	0,0084(5)	1
B4	8h	0	0,4063(3)	0,8183(3)	0,0087(6)	1
C	8h	0	0,3382(3)	0,6210(3)	0,0086(5)	1
Mg	4e	0	0,25	0,6379(2)	0,0106(5)	0,9447(10)

Tabelle 3.5.2.3: Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von B₁₂MgC₂ (orthorhombisch):

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
B1	0,0074(8)	0,0098(8)	0,0079(8)	0,0006(6)	-0,0003(6)	-0,0005(6)
B2	0,0092(11)	0,0090(11)	0,0070(12)	0,0007(9)	0	0
B3	0,0086(9)	0,0088(9)	0,0077(8)	-0,0006(6)	-0,0006(6)	0,0005(7)
B4	0,0078(11)	0,0079(12)	0,0104(12)	0,0007(8)	0	0
C	0,0092(10)	0,0082(10)	0,0085(10)	-0,0004(8)	0	0
Mg	0,0126(8)	0,0111(8)	0,0081(7)	0	0	0

Tabelle 3.5.2.4: Ausgewählte endohedrale B-B-Abstände [\AA] des B₁₂-Ikosaeders in B₁₂MgC₂ (orthorhombisch):

B1-B1	1,864(4) *	B1-B4	1,794(3) **	B3-B3	1,809(4) *
B1-B2	1,768(3) **	B2-B3	1,763(3) **	B3-B4	1,805(3) **
B1-B3	1,794(3) ***	B2-B4	1,764(4) *	Ø	1,792

* Abstände treten zweifach auf.

** Abstände treten vierfach auf.

*** Abstand tritt achtfach auf.

Tabelle 3.5.2.5: Ausgewählte exohedrale B-B- und B-C-Abstände [\AA] des B₁₂-Ikosaeders in B₁₂MgC₂ (orthorhombisch):

B1-C	1,659(3) **	B3-B3	1,732(4) **	Ø B-B	1,696
B2-B2	1,623(6) *	B4-C	1,644(4) *	Ø B-C	1,654

* Abstände treten zweifach auf.

** Abstände treten vierfach auf.

Tabelle 3.5.2.6: Abstand zwischen zwei einzelnen C-Atomen [\AA] in B₁₂MgC₂ (orthorhombisch):

C-C	1,736(5)
-----	----------

Tabelle 3.5.2.7: Ausgewählte Mg-B-, Mg-C- und Mg-Mg-Abstände [Å] in B₁₂MgC₂ (orthorhombisch):

Mg-B1	2,591(2) **	Mg-B3	2,594(2) **/****	Ø Mg-B	2,642
Mg-B2	2,841(3) *	Mg-C	2,299(3) *		
Mg-B3	2,642(2) **/****	Mg-Mg	3,324(2)		

* Abstände treten zweifach auf.

** Abstände treten vierfach auf.

*** B3 ist Teil einer koordinierenden Ikosaederkante.

**** B3 ist Teil einer koordinierenden Ikosaederfläche.

Tabelle 3.5.2.8: Ausgewählte Winkel [°] in B₁₂MgC₂ (orthorhombisch):

B1-C-B1	107,8(2)	B1-C-C	117,10(11)
B1-C-B4	99,00(14)	B4-C-C	114,03(11)

3.5.3 EDX- und WDX-Untersuchungen

Die EDX-Messungen an mehreren Kristallen ergaben, dass keine anderen Metalle als Magnesium eingebaut sind. Für die WDX-Messung wurde der Kristall der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung B₁₂Mg_{0,94}C₂ (orthorhombisch) in eine Matrix aus Epoxyharz (Type: Epofix; Fa. Struers) und Kupfer (Type: Cu-powder, > 250 µm, p. A; Fa. Merck) eingebettet und angeschliffen. Das Kupfer unterstützt dabei die elektrische Leitfähigkeit des Systems. Das Gewichtsverhältnis von Epoxyharz : Kupfer lag bei 15 : 85. Bei der Analyse wurde nach den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Bor, Kohlenstoff, Magnesium und Kupfer gesucht. In Tabelle 3.5.3.1 sind die über WDX und Röntgendiffraktometrie ermittelten Zusammensetzungen aufgeführt. Das WDX-Ergebnis ist repräsentativ für den Randbereich des Kristalls. In Kapitel 4.2.7 wird auf den Einfluss der Präparationsmethode des Kristalls auf das WDX-Ergebnis näher eingegangen.

Tabelle 3.5.3.1: WDX-Ergebnis des Einkristalls der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung B₁₂Mg_{0,94}C₂ (orthorhombisch):

<i>Element</i>	<i>Atom% aus WDX</i>	<i>Röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung [Atom%]</i>
N	0	0
O	0	0
B	77,63	80,32
C	15,71	13,39
Mg	6,62	6,29
Cu	0,04	0

3.5.4 Strukturdiskussion

Die Bornetzwerke von $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) und von MgB_7 (Kapitel 3.1) sind sehr ähnlich. In beiden Verbindungen liegen B_{12} -Ikosaeder vor, die entlang der b-Achse über transständige Spitzen direkt miteinander verbunden sind, so dass Ikosaederstäbe resultieren, die in einer verzerrten hexagonalen Stabpackung angeordnet sind (Abbildung 3.5.4.1). Die Lage des einzelnen B-Atoms (8h) in MgB_7 ist in $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) mit Kohlenstoff besetzt, so dass die Ikosaederstäbe in $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) über direkte exohedrale B-B-Bindungen und über einzelne C-Atome miteinander verbunden werden.

Sowohl in MgB_7 als auch in $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) ergeben sich aus der Orientierung der Ikosaederstäbe zueinander planare Ikosaederschichten, die parallel zur ac-Ebene verlaufen. In einer zum Stabmodell alternativen Betrachtungsweise kann die Ikosaederpackung in $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) also auch als verzerrt hexagonal primitiv aufgefasst werden. Aufgrund dieser Packungsvariante ist jedes Ikosaeder innerhalb einer zur ac-Ebene parallelen Ikosaederschicht nach einem (4 + 2)-Muster von benachbarten Ikosaedern umgeben (Abbildung 3.5.4.2).

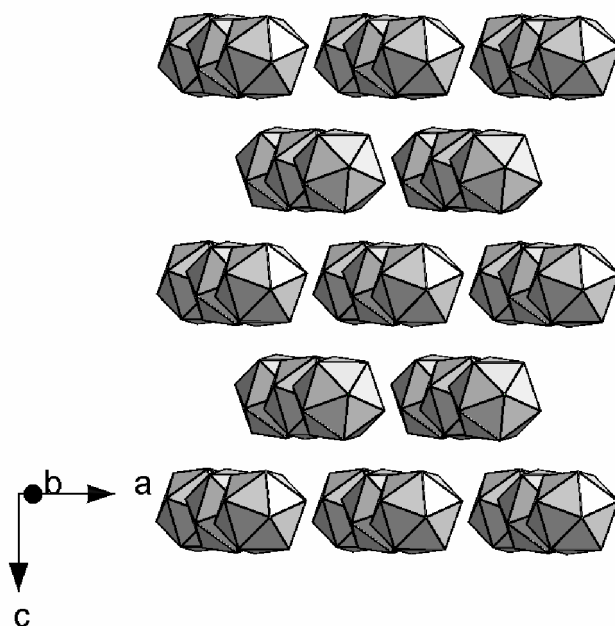
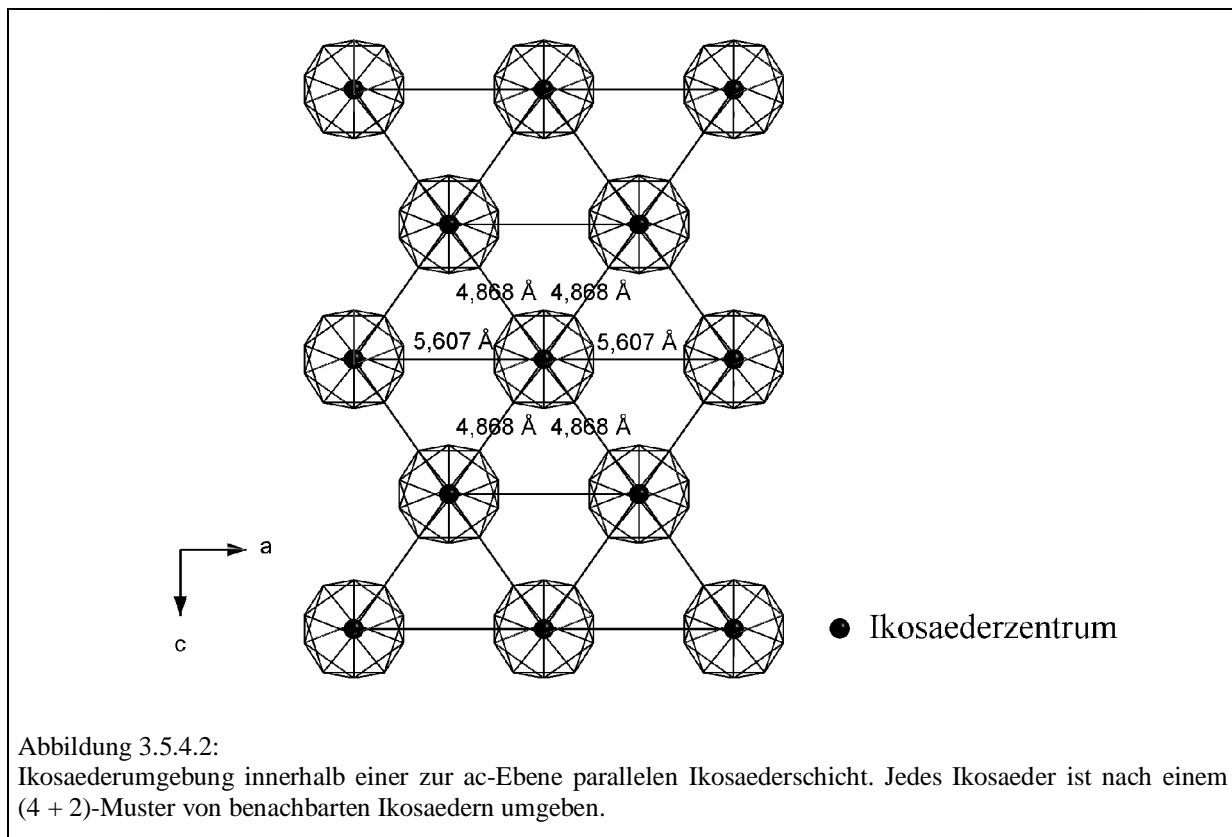


Abbildung 3.5.4.1:

Verzerrt hexagonale Stabpackung von Ikosaedern in $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch). Die Ikosaederstäbe verlaufen parallel zur b-Achse. Die C- und Mg-Atome sind hier nicht berücksichtigt.



Die Iksaederpackung in $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) erzeugt interstitielle Kanäle, die sich parallel zur b-Achse erstrecken (Abbildungen 3.5.4.2 und 3.5.4.3). Formal entstehen diese Kanäle aus einer Kondensation von trigonalen Iksaederprismen. Dabei sind entlang der c-Achse zwei Iksaederprismen über eine gemeinsame Rechtecksfläche zu einem trigonalen Biprisma verbunden und die trigonalen Biprismen entlang der b-Achse wiederum über gemeinsame Rauten zu unendlichen Ketten kondensiert. Sowohl entlang der b-Achse als auch entlang der c-Achse werden die trigonal prismatischen Lücken alternierend von zwei einzelnen C-Atomen und von Mg-Atomen besetzt (die Mg-Lage in $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) ist in MgB_7 mit Mg2 besetzt). Die Mg1-Lage in MgB_7 (Mg1 befindet sich zwischen den Kanälen) bleibt in $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) unbesetzt.

In $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) bilden die Mg-Atome Zick-Zack-Ketten, die sich parallel zur a-Achse erstrecken (Abbildung 3.5.4.4). Der Mg-Mg-Abstand innerhalb der Kette beträgt $3,324(2) \text{ \AA}$.

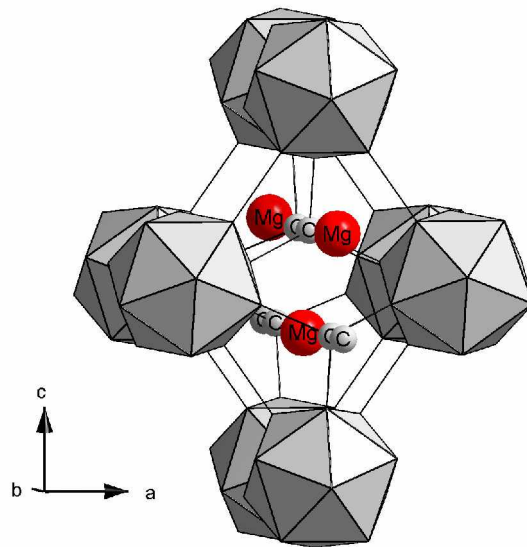


Abbildung 3.5.4.3:

Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch). Es liegen interstitielle Kanäle vor, die sich parallel zur b-Achse erstrecken. Die C- und Mg-Atome befinden sich innerhalb der Kanäle und besetzen trigonal prismatische Ikosaederlücken.

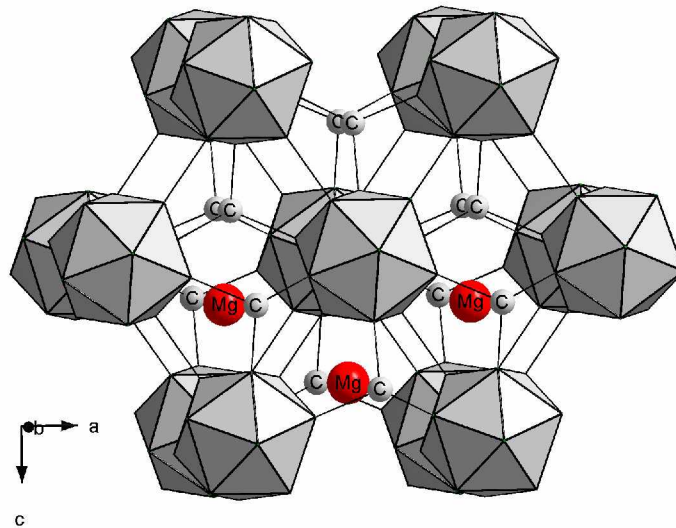
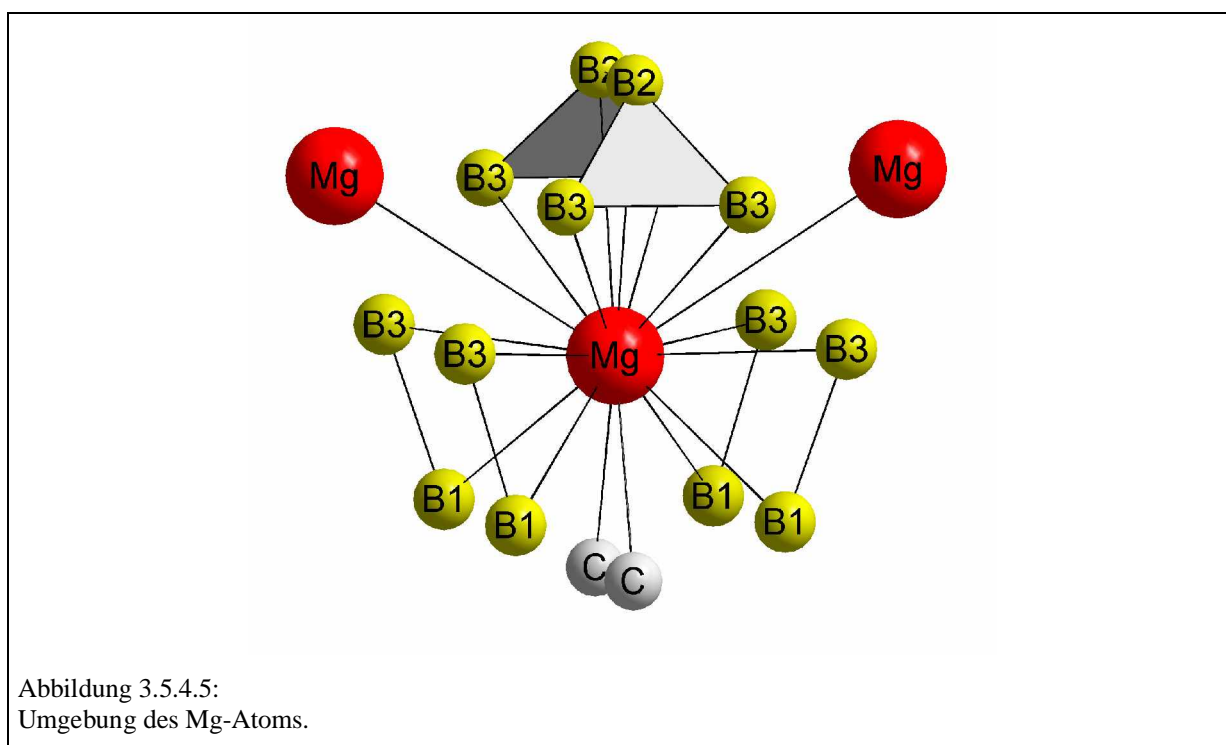


Abbildung 3.5.4.4:

Die Mg-Atome bilden Zick-Zack-Ketten, die parallel zur a-Achse orientiert sind. Hier ist der Ausschnitt aus einer Zick-Zack-Kette dargestellt.

Wie oben bereits beschrieben wurde, ist Magnesium verzerrt trigonal prismatisch von sechs Ikosaedern umgeben. Dabei koordinieren vier Ikosaeder Mg jeweils mit einer Kante und zwei Ikosaeder jeweils mit einer Dreiecksfläche (Abbildung 3.5.4.5). Für Mg ergibt sich damit eine

14-fache B-Koordination nach einem (12 + 2)-Muster, mit Mg-B-Abständen von 2,591(2) Å (vierfach), 2,594(2) Å (vierfach), 2,642(2) Å (vierfach) und 2,841(3) Å (zweifach). Außerdem ist Magnesium noch von zwei C-Atomen und zwei weiteren Mg-Atomen koordiniert. Der Mg-C-Abstand beträgt 2,299(3) Å. Die Mg-B- und Mg-C-Abstände sind unauffällig und liegen in Bereichen, wie sie beispielsweise auch in MgB_2C_2 [44] und in den in dieser Arbeit vorgestellten Magnesiumboridcarbiden gefunden werden.



Nach Gleichung 3.4.4.2 (Kapitel 3.4.4) lassen sich die Mg-B-Bindungsordnungen in $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) aus dem Einfachbindungsabstand und den tatsächlichen Abständen zwischen Magnesium und Bor errechnen. In Kapitel 3.4.4 wird erläutert, dass so bestimmte Mg-B-Bindungsordnungen keine absoluten Bindungsordnungen darstellen. Dennoch lassen sich die Bindungsordnungen relativ miteinander vergleichen, wenn den Berechnungen ein konstanter virtueller Einfachbindungsabstand R_{ij} von 2,0 Å zugrunde gelegt wird (Kapitel 3.4.4). Wie der relative Vergleich zeigt, besetzt Magnesium innerhalb seines Hohlräume eine Position, die jeweils sehr ähnliche elektronische Wechselwirkungen mit den sechs koordinierenden Ikosaedern zulässt (die summierte Mg-B-Bindungsordnung der Kante B1-B3 beträgt 0,27 und tritt vierfach auf / die summierte Mg-B-Bindungsordnung der B3-B3-B2-Fläche beträgt 0,36 und tritt zweifach auf).

In $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) bildet jedes B-Atom des Ikosaeders jeweils eine kovalente exohedrale $2e2c$ Bindung. Es resultieren sechs B-B-Bindungen mit den sechs benachbarten Ikosaedern (vier Bindungen innerhalb einer Ikosaederschicht, jeweils eine Bindung zu den beiden benachbarten Ikosaedern, die sich in demselben Ikosaederstab befinden) und sechs B-C-Bindungen mit sechs einzelnen C-Atomen. Die exohedralen B-B-Abstände (Durchschnitt: $1,696 \text{ \AA}$) sind im Mittel etwas kürzer als die B-B-Bindungen innerhalb des Ikosaeders (Durchschnitt: $1,792 \text{ \AA}$). Diese Verhältnisse sind repräsentativ für borreiche Boride [29]. Ein besonders kurzer interikosaedrischer Abstand ($1,623(6) \text{ \AA}$) tritt zwischen den B2-Atomen auf. Die B2-Atome sind am weitesten von Magnesium entfernt ($Mg-B2 = 2,841(3) \text{ \AA}$) und verbinden die B_{12} -Ikosaeder in Richtung der b-Achse zu Stäben. Die exohedralen B-C-Abstände betragen $1,644(4) \text{ \AA}$ (zweifach) und $1,659(3) \text{ \AA}$ (vierfach). Insgesamt liegen die B-B- und B-C-Abstände in Bereichen, wie sie beispielsweise auch in MgB_2C_2 [44] und in den in dieser Arbeit vorgestellten Magnesiumboridcarbiden gefunden werden.

In $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) ist jedes C-Atom verzerrt tetraedrisch von drei B-Atomen und einem weiteren C-Atom umgeben (Abbildung 3.5.4.6). Die drei B-Atome gehören zu drei unterschiedlichen Ikosaedern, die alle in derselben „ac-Ikosaederebene“ liegen.

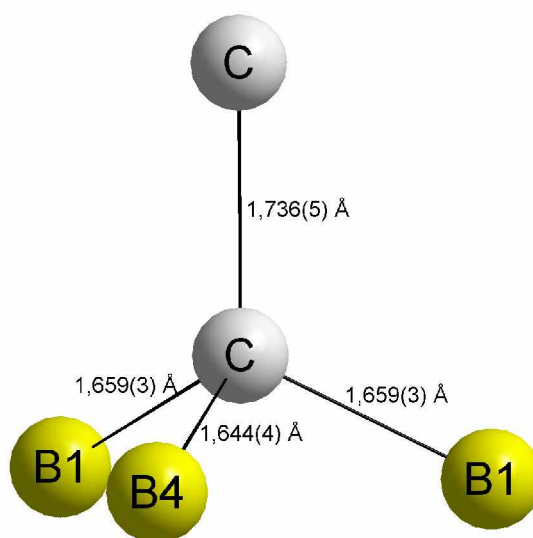


Abbildung 3.5.4.6:
Koordinationssphäre des C-Atoms.

Der C-C-Abstand von $1,736(5) \text{ \AA}$ ist außergewöhnlich groß. Wie im Folgenden diskutiert wird, muss bei Anwendung der Regeln von Longuett-Higgins und Roberts [20] davon ausgegangen werden, dass trotz des langen C-C-Abstandes die C-C-Bindungsordnung im Bereich von eins liegt: In der Elementarzelle von $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) befinden sich vier B_{12} -Ikosaeder, acht einzelne C-Atome und 3,78 Mg-Atome. Nach Longuett-Higgins und Roberts benötigt jedes Ikosaeder zur optimalen Stabilisierung zwei zusätzliche Elektronen. Unter der Annahme, dass ein Mg-Atom zwei Elektronen liefert, stehen also 7,56 Elektronen für die vier Ikosaeder zur Verfügung, so dass von einer nahezu optimalen Ikosaederstabilisierung ausgegangen werden kann. Danach müsste das C-Atom sp^3 -hybridisiert vorliegen, da es an die elektronendefizitären Ikosaeder „keine“ Elektronendichte abzugeben braucht. Im Widerspruch zu den Regeln von Longuett-Higgins und Roberts steht jedoch das klassische Pauling-Modell (Gleichung 3.4.4.2, Kapitel 3.4.4). Wird dem Pauling-Modell ein C-C-Einfachbindungsabstand von $1,54 \text{ \AA}$ [47] vorgegeben, ergibt sich für die Bindung zwischen den beiden einzelnen C-Atomen in $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) nur eine Bindungsordnung von 0,16. Zur exakten Klärung der elektronischen Verhältnisse in $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) sind somit Bandstrukturechnungen mit entsprechenden theoretischen Methoden nötig.

$B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) kann als eine Variante des $MgAlB_{14}$ -Strukturtyps aufgefasst werden. Die Ikosaederpackungen von $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) und von $MgAlB_{14}$ sind identisch. Auch die Magnesium-Lage (4e) ist in beiden Verbindungen identisch. Hingegen wird das interstitielle B-Atom von $MgAlB_{14}$ in $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) durch Kohlenstoff ersetzt. Außerdem bleibt die Al-Lage von $MgAlB_{14}$ in $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) unbesetzt. In Kapitel 3.1.4 werden die Varianten des $MgAlB_{14}$ -Strukturtyps näher diskutiert.

3.6 $B_{12}MgC_2$ (monoklin)

3.6.1 Synthese

Einkristalle von $B_{12}MgC_2$ (monoklin) konnten in einer Mischung aus Aluminium, Magnesium, Bor und Kohlenstoff im molaren Verhältnis 300 : 100 : 75 : 3 synthetisiert werden. Die Ausgangssubstanzen wurden zunächst vermischt und gepresst. Der Pressling (1,0 g) wurde dann in einen Tiegel aus hexagonalem Bornitrid überführt. Anschließend wurde der Tiegel durch ein Schraubgewinde verschlossen und in eine Tantalampulle eingeführt. Die Tantalampulle wurde im Lichtbogen verschlossen. Diese Arbeiten fanden unter Argon-Atmosphäre statt. Im Folgenden wurde die Tantalampulle in einem Schutzrohr mit 100 K/h auf 1300 °C erhitzt, bei 1300 °C 25 Stunden belassen, anschließend mit 10 K/h auf 500 °C und schließlich mit 100 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde die Ampulle aufgeschnitten, der Bornitridtiegel geöffnet und der darin befindliche Schmelzregulus zur Entfernung von überschüssigem Aluminium und Magnesium in halbkonzentrierter Salzsäure aufgelöst. Die erhaltenen Einkristalle von $B_{12}MgC_2$ (monoklin) waren grau und von unregelmäßigem, porösem Habitus (Abbildung 3.6.1.1). Neben Einkristallen von $B_{12}MgC_2$ (monoklin) wurden als Produkte auch pulverförmige Substanzen erhalten (geschätzte Anteile: 50 Vol% $B_{12}MgC_2$ (monoklin), 50 Vol% Pulver).

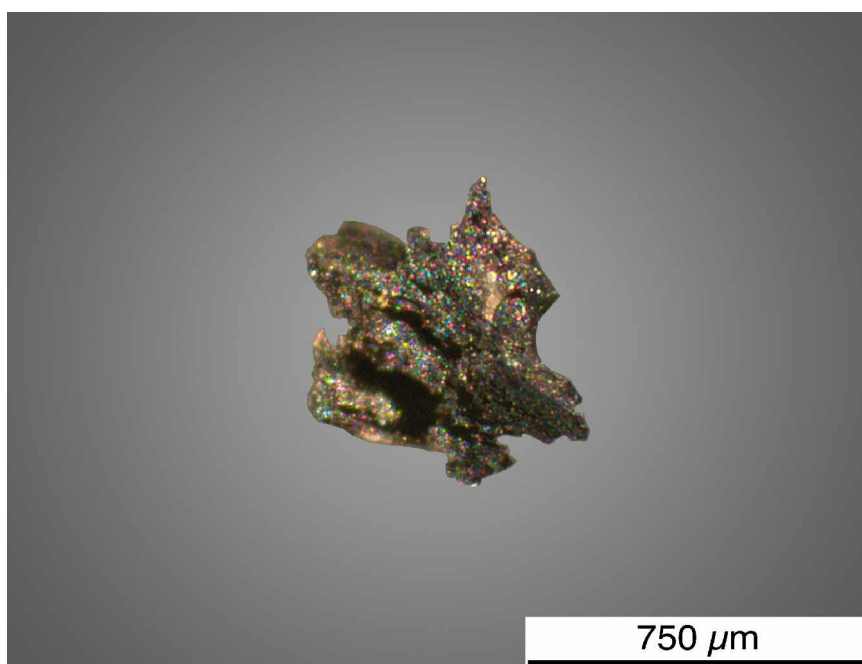


Abbildung 3.6.1.1: $B_{12}MgC_2$ (monoklin)-Einkristall.

3.6.2 Röntgenographische Untersuchung

Die Untersuchung eines Einkristalls (IPDS I, Fa. STOE) führte auf eine monokline Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 7,289(1) \text{ \AA}$, $b = 8,795(1) \text{ \AA}$, $c = 7,297(1) \text{ \AA}$ und einem Winkel $\beta = 105,29(2)^\circ$.

Die Untersuchung der Auslöschungsbedingungen zeigte, dass die Bedingungen $h + k = 2n$ für alle hkl-Reflexe und $l = 2n$ für die h0l-Reflexe eingehalten werden. Die Strukturlösung wurde daher in der Raumgruppe C2/c begonnen. Mit den Direkten Methoden (SHELXTL Version 5.1 [45]) wurde ein Strukturmodell erstellt, dessen Verfeinerung auf der Basis von 827 symmetrieunabhängigen Reflexen und 72 freien Variablen bei Zuverlässigkeitswerten von $R_1(F) = 0,0358$ und $wR_2(I) = 0,0929$ konvergierte. Die wechselseitige Freigabe der Besetzungsfaktoren zeigte, dass im Rahmen der Standardabweichungen keine der Bor- und Kohlenstoff-Positionen eine signifikante Abweichung von einer vollständigen Besetzung aufweist (C: 100(1) %; B: 98,6(11) - 100(1) %). Auch die Temperaturfaktoren der B- und C-Positionen änderten sich bei Freigabe der Besetzungsfaktoren nicht wesentlich. Magnesium hingegen ist über zwei Splitlagen im Abstand von $1,411(2) \text{ \AA}$ fehlgeordnet. Aus der gekoppelten Verfeinerung der beiden Mg-Lagen resultierten die Besetzungsfaktoren 95,9(2) % (Mg1-Lage) und 4,1(2) % (Mg2-Lage). Die Temperaturfaktoren von Mg1 und Mg2 sind unauffällig. Die Summe der Besetzungsfaktoren ergab die Zusammensetzung B₁₂MgC₂ (monoklin). Der Anhang „monoklin“ wird deshalb erwähnt, weil im Rahmen dieser Arbeit eine weitere Verbindung der Zusammensetzung B₁₂MgC₂, jedoch mit orthorhombischer Metrik vorgestellt wird.

Die vollständigen Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 3.6.2.1 enthalten. Atomlagen sowie äquivalente Temperaturfaktoren und Besetzungsfaktoren sind in der Tabelle 3.6.2.2 zusammengestellt. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind in der Tabelle 3.6.2.3 aufgeführt. Ausgewählte Abstände sind in den Tabellen 3.6.2.4 bis 3.6.2.6 und ausgewählte Winkel in der Tabelle 3.6.2.7 aufgelistet.

Tabelle 3.6.2.1: Einzelheiten der Strukturbestimmung von B₁₂MgC₂ (monoklin):

Kristallform:	unregelmäßiges, poröses Polyeder
Farbe des Kristalls:	grau
Kristallabmessungen:	Kantenlänge: etwa 0,6 mm; Durchmesser: etwa 0,6 mm
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	C2/c
Gitterkonstanten:	a = 7,289(1) Å, b = 8,795(1) Å, c = 7,300(1) Å, β = 105,29(2) °
Anzahl der Formeleinheiten:	4
Zellvolumen:	451,19 Å ³
Röntgendichte:	2,621 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS)
Messbereich (hkl):	-11 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -11 ≤ l ≤ 11
Messbereich (2Θ):	6 ° - 66 °
Messtemperatur:	21 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 8 min bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ-Verhältnis:	9,81
Gemessene Reflexe:	5794
Unabhängige Reflexe:	827 (davon 659 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	keine
Interner R-Wert:	0,0452 (σ = 0,0381)
Schwächungskoeffizient:	0,24 mm ⁻¹
Strukturlösung:	Direkte Methoden / SHELXTL Version 5.1
Verfeinerung:	SHELXTL Version 5.1
Restelektronendichte:	+ 0,44 e ⁻ /Å ³ , - 0,34 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,10 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1 / [σ ² (F ₀ ²) + (0,0616 · P) ² + 0,00 · P] mit P = (Max(F ₀ ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3
Zahl der Parameter:	72
R-Werte:	R _I (F) = 0,0358, wR ₂ (I) = 0,0929

Tabelle 3.6.2.2: Ortskoordinaten, äquivalente Temperaturfaktoren [\AA^2] und Besetzungsfaktoren von B₁₂MgC₂ (monoklin):

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}	Besetzung
B1	8f	0,1026(2)	0,5758(1)	0,8535(2)	0,0090(3)	1
B2	8f	0,1305(2)	0,3611(1)	0,1197(2)	0,0088(3)	1
B3	8f	0,3686(2)	0,3563(1)	0,8817(2)	0,0089(3)	1
B4	8f	0,3967(2)	0,5824(1)	0,1472(2)	0,0089(3)	1
B5	8f	0,5754(2)	0,2474(1)	0,9786(2)	0,0088(3)	1
B6	8f	0,2716(2)	0,2499(1)	0,6745(2)	0,0087(3)	1
C	8f	0,2524(1)	0,4594(1)	0,0017(2)	0,0084(3)	1
Mg1*	4e	0	0,1699(1)	0,75	0,0122(2)	0,959(2)
Mg2*	4e	0	0,3301(1)	0,75	0,0122(2)	0,041(2)

* gekoppelte Verfeinerung

Tabelle 3.6.2.3: Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von B₁₂MgC₂ (monoklin):

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
B1	0,0094(5)	0,0086(5)	0,0089(5)	-0,0006(4)	0,0023(4)	-0,0006(4)
B2	0,0086(5)	0,0089(5)	0,0087(5)	0,0001(4)	0,0021(4)	-0,0002(4)
B3	0,0094(5)	0,0089(5)	0,0086(5)	0,00004(41)	0,0027(4)	-0,0002(4)
B4	0,0095(5)	0,0088(5)	0,0083(5)	0,0006(4)	0,0024(4)	-0,0003(4)
B5	0,0090(6)	0,0086(5)	0,0089(5)	0,0000(4)	0,0023(4)	0,00001(37)
B6	0,0089(6)	0,0092(5)	0,0082(6)	-0,0001(4)	0,0024(4)	-0,0002(4)
C	0,0088(5)	0,0082(5)	0,0082(5)	-0,0006(3)	0,0020(4)	0,0002(3)
Mg1*	0,0129(3)	0,0131(3)	0,0119(3)	0	0,0054(2)	0
Mg2*	0,0129(3)	0,0131(3)	0,0119(3)	0	0,0054(2)	0

* gekoppelte Verfeinerung

Tabelle 3.6.2.4: Ausgewählte endohedrale B-B-Abstände [\AA] des B₁₂-Ikosaeders in B₁₂MgC₂ (monoklin):

B1-B1	1,824(2)	B2-B5	1,763(2) *	B4-B4	1,823(2)
B1-B2	1,846(2) **	B2-B6	1,775(2) *	B4-B5	1,796(2) *
B1-B5	1,802(2) *	B3-B4	1,856(2) **	B4-B6	1,773(2) *
B1-B6	1,824(2) *	B3-B5	1,768(2) *	B5-B6	1,775(2) *
B2-B3	1,912(2) *	B3-B6	1,760(2) *	Ø	1,812

* Abstände treten zweifach auf.

** Abstände treten vierfach auf.

Tabelle 3.6.2.5: Ausgewählte exohedrale B-B- und B-C-Abstände [Å] des B₁₂-Ikosaeders in B₁₂MgC₂ (monoklin):

B5-B6	1,735(2) *	B1-C	1,669(2) *	B3-C	1,643(2) *
B6-B5	1,735(2) *	B2-C	1,638(2) *	B4-C	1,678(2) *

* Abstände treten zweifach auf.

Tabelle 3.6.2.6: Ausgewählte Mg-B-, Mg-C- und Mg-Mg-Abstände [Å] in B₁₂MgC₂ (monoklin):

Mg1-B2	2,623(1) *	Mg2-B1	2,343(1) *	Mg1-C	2,472(1) *
Mg1-B3	2,614(1) *	Mg2-B2	2,627(2) *	Mg2-C	2,503(1) *
Mg1-B4	2,399(1) *	Mg2-B3	2,614(2) *	Mg1-Mg2	1,411(2)
Mg1-B5	2,308(1) *	Mg2-B5	2,295(1) *	Ø Mg1-B	2,449
Mg1-B6	2,300(1) *	Mg2-B6	2,301(1) *		

* Abstände treten zweifach auf.

Tabelle 3.6.2.7: Ausgewählte Winkel [°] in B₁₂MgC₂ (monoklin):

B1-C-B2	108,2(1)	B1-C-B4	102,1(1)	B2-C-B4	110,1(1)
B1-C-B3	109,6(1)	B2-C-B3	114,6(1)	B3-C-B4	111,6(1)

3.6.3 EDX- und WDX-Untersuchungen

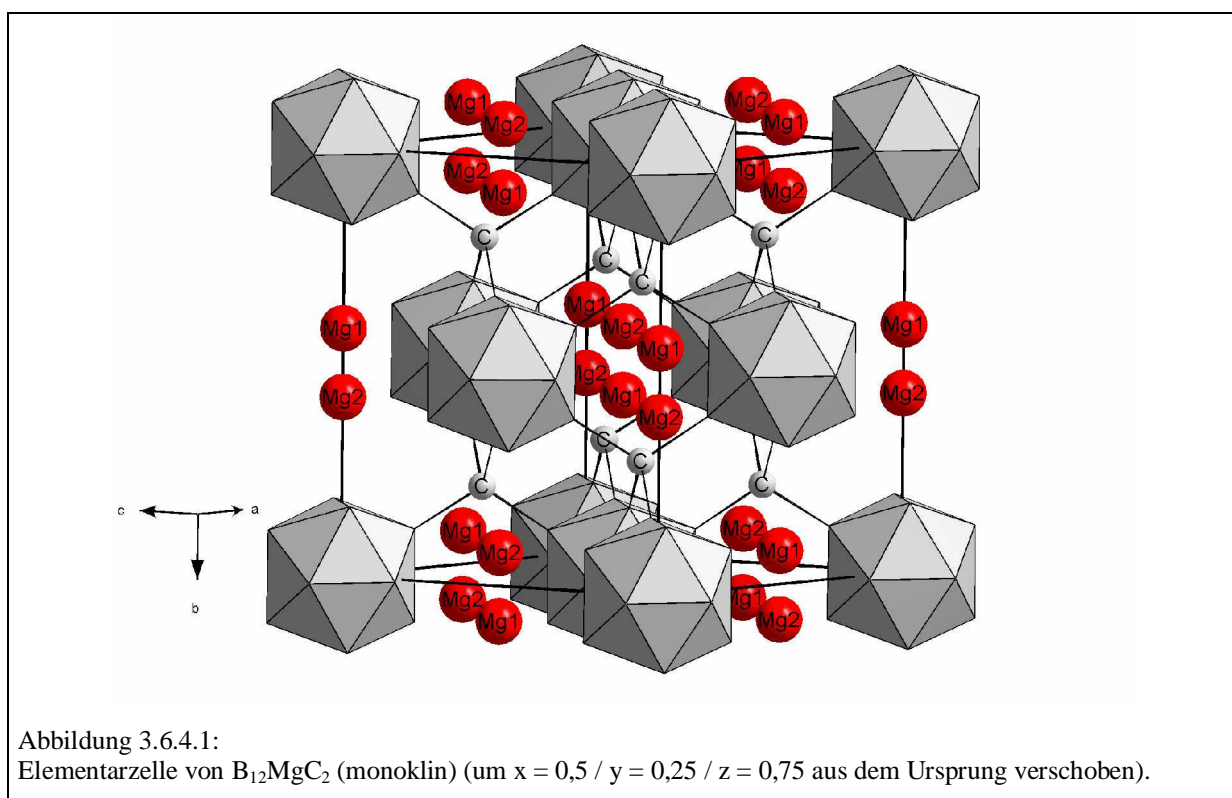
Die EDX-Messungen an mehreren Kristallen ergaben, dass keine anderen Metalle als Magnesium eingebaut sind. Für die WDX-Messung wurde der Kristall der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung B₁₂MgC₂ (monoklin) in eine Matrix aus Epoxyharz (Type: Epofix; Fa. Struers) eingebettet und angeschliffen. Zur Unterstützung der elektrischen Leitfähigkeit wurde der Kristall anschließend teilweise mit Silberlack bestrichen. Bei der Analyse wurde nach den Elementen Bor, Kohlenstoff, Magnesium und Aluminium gesucht. In Tabelle 3.6.3.1 sind die über WDX und Röntgendiffraktometrie ermittelten Zusammensetzungen aufgeführt. Das WDX-Ergebnis ist repräsentativ für den Bereich des Kristalls, der direkt an die mit Silberlack bestrichene Fläche anschließt. In Kapitel 4.2.7 wird auf den Einfluss der Präparationsmethode auf das WDX-Ergebnis näher eingegangen.

Tabelle 3.6.3.1: WDX-Ergebnis des Einkristalls der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung B₁₂MgC₂ (monoklin):

<i>Element</i>	<i>Atom% aus WDX</i>	<i>Röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung [Atom%]</i>
B	78,83	80,0
C	14,43	13,33
Mg	6,74	6,67
Al	0	0

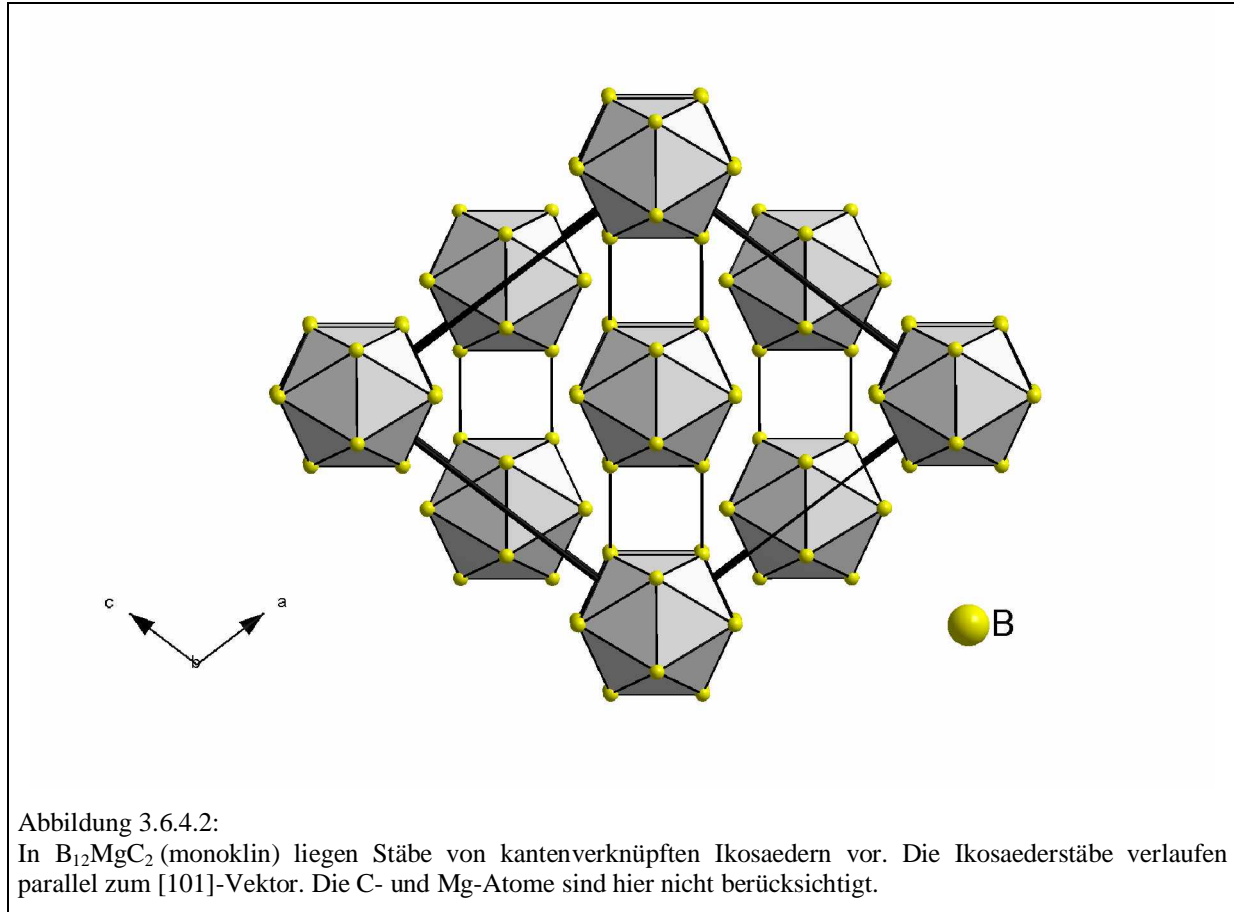
3.6.4 Strukturdiskussion

In der Abbildung 3.6.4.1 ist die „Elementarzelle“ von $B_{12}MgC_2$ (monoklin) dargestellt. Das strukturbestimmende Merkmal sind B_{12} -Ikosaeder. Diese sind in einer verzerrten kubisch dichtesten Packung angeordnet. Aufgrund der Verzerrung resultiert eine Elementarzelle mit monokliner Metrik. In dieser Ikosaederpackung werden alle Tetraederlücken mit Kohlenstoff und alle Oktaederlücken mit Magnesium besetzt. Wie bereits in Kapitel 3.6.2 erwähnt wurde, ist Magnesium innerhalb der Oktaederlücke über zwei Splitlagen fehlgeordnet.



In $B_{12}MgC_2$ (monoklin) liegen kantenverknüpfte Ikosaeder vor (Abbildungen 3.6.4.2 und 3.6.4.3). Unter zwei kantenverknüpften Ikosaedern werden solche verstanden, die über zwei kovalente exohedrale 2e2c B-B-Bindungen verbunden sind, die parallel zueinander und parallel zu einer der zweizähligen Ikosaederachsen verlaufen. In $B_{12}MgC_2$ (monoklin) ist jedes Ikosaeder über zwei transständige Kanten mit zwei benachbarten Ikosaedern verknüpft (Abbildung 3.6.4.2). Es resultieren unendliche Ikosaederstäbe, die parallel zum $[101]$ -Vektor orientiert sind. Die monokline Verzerrung der Elementarzelle ($\beta = 105,29(2)^\circ$) ist ein Resultat aus der transständigen Kantenverknüpfung der Ikosaeder. Kantenverknüpfte

Ikosaeder wurden bislang nur in der Verbindung $YB_{41}Si_{1,2}$ [97] und in der in dieser Arbeit vorgestellten Phase $B_{50}Mg_3C_8$ (Kapitel 3.7) gefunden.



Die Kantenverknüpfung der Ikosaeder ist auch der Grund für den kürzesten bisher beobachteten Abstand ($4,425 \text{ \AA}$) zwischen zwei benachbarten Ikosaederzentren (Abbildung 3.6.4.3). Die entsprechenden Abstände in eckenverknüpften Ikosaedern sind deutlich größer, in der Regel über 5 \AA [17]. In $YB_{41}Si_{1,2}$ liegt der Abstand zwischen zwei kantenverknüpften Ikosaedern bei $4,755 \text{ \AA}$ und in $B_{50}Mg_3C_8$ beträgt er $4,776 \text{ \AA}$.

Die Ikosaederstäbe in $B_{12}MgC_2$ (monoklin) sind ausschließlich über einzelne C-Atome miteinander verbunden. Die C-Atome verknüpfen über kovalente $2e2c$ C-B-Bindungen vier Ikosaederspitzen (Abbildung 3.6.4.4). Von den vier koordinierenden Ikosaedern gehören zwei (Ikosaederspitzen B1 und B4) demselben Ikosaederstab und die beiden anderen jeweils einem anderen Stab an, so dass ein C-Atom drei Ikosaederstäbe miteinander verbindet (Abbildung 3.6.4.1). Die B-C-B-Bindungswinkel (Tabelle 3.6.2.7) entsprechen dabei einem leicht verzerrten Tetraeder.

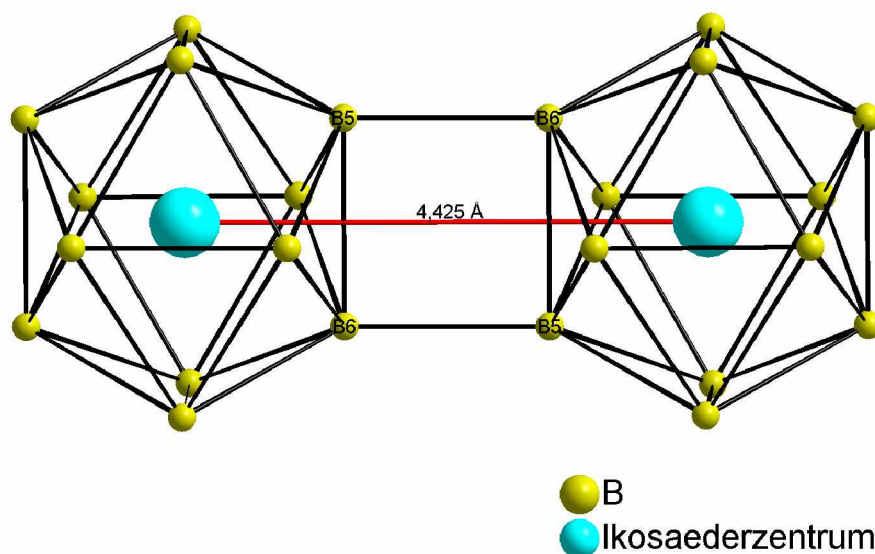


Abbildung 3.6.4.3:

In $B_{12}MgC_2$ (monoklin) beträgt der Abstand zwischen den Zentren zweier kantenverknüpfter Icosaeder nur 4,425 Å.

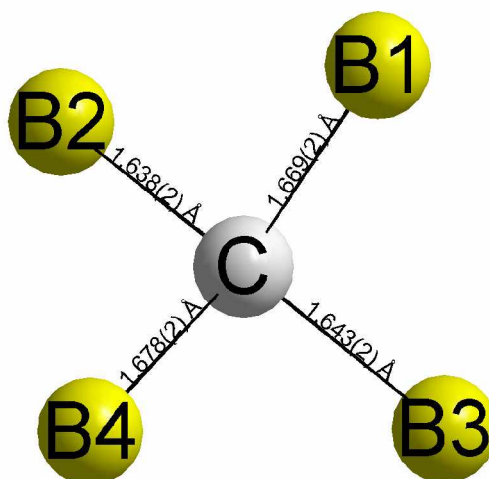


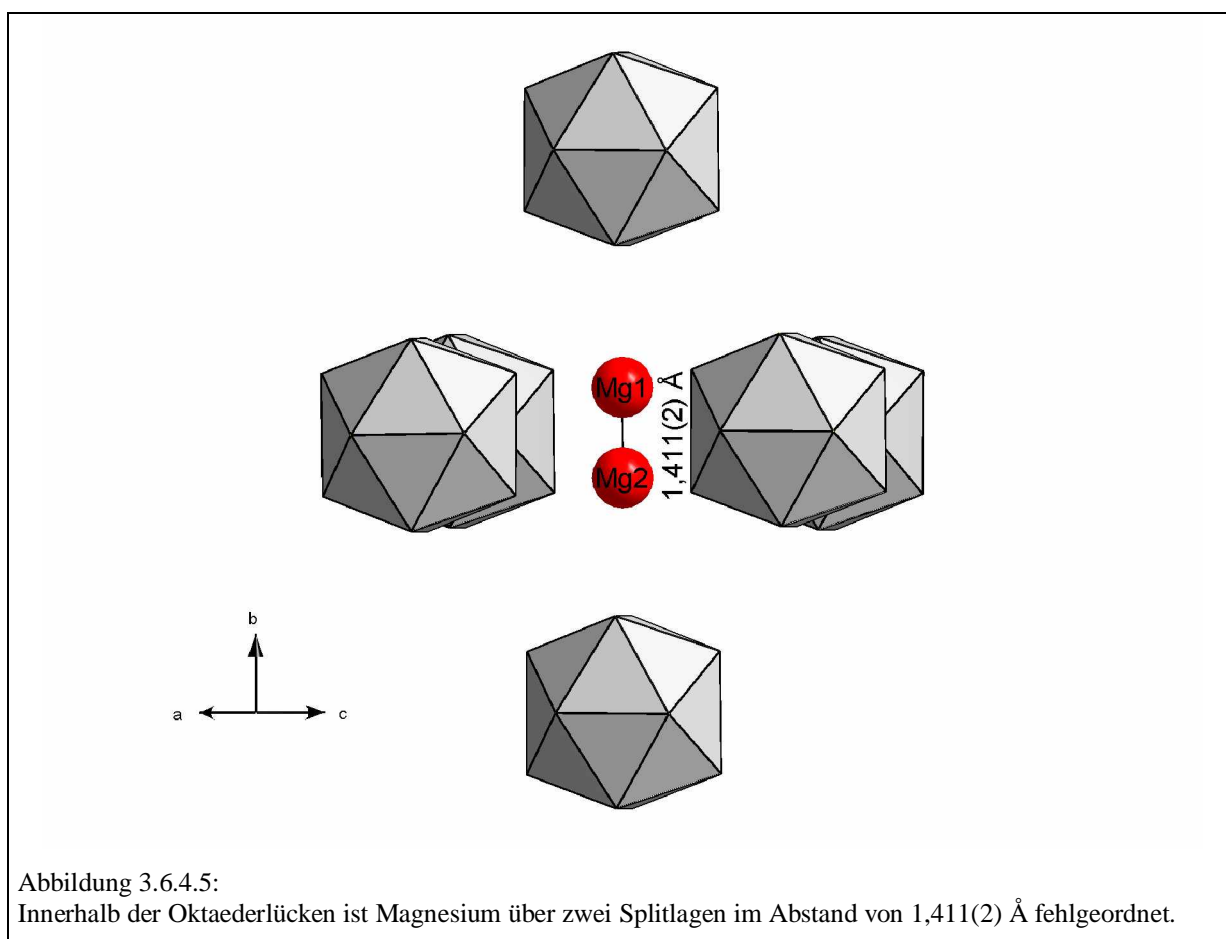
Abbildung 3.6.4.4:

B-Koordinationssphäre des C-Atoms.

Insgesamt bildet jedes Icosaeder acht exohedrale kovalente 2e2c B-C-Bindungen und resultierend aus der transständigen Kantenverknüpfung vier exohedrale kovalente 2e2c B-B-Bindungen. Die B-B- und B-C-Abstände (Tabellen 3.6.2.4 und 3.6.2.5) liegen in Bereichen,

wie sie beispielsweise auch in MgB_2C_2 [44] und in den in dieser Arbeit vorgestellten Magnesiumboridcarbiden gefunden werden. Der mittlere exohedrale B-B-Abstand ($1,735 \text{ \AA}$) ist etwas kürzer als der mittlere endohedrale B-B-Abstand ($1,812 \text{ \AA}$). Dies ist repräsentativ für borreiche Boride [29].

Wie bereits erwähnt wurde, befinden sich zwei Magnesium-Lagen (Mg1, Mg2) innerhalb einer Oktaederlücke (Abbildung 3.6.4.5). Der Mg1-Mg2-Abstand beträgt $1,411(2) \text{ \AA}$. Die Mg1-Lage ist zu $95,9(2) \%$ besetzt und die Besetzung der Mg2-Lage liegt bei $4,1(2) \%$. Da der Mg1-Mg2-Abstand kürzer als der zweifache Ionenradius von Magnesium ($1,44 \text{ \AA}$ [62]) ist, können die beiden Mg-Lagen nicht simultan besetzt werden. Die unauffälligen anisotropen Temperaturfaktoren der Magnesium-Atome legen eine Fehlordnung über zwei Splitlagen nahe.



Jedes Magnesium-Atom wird von fünf Ikosaederkanten unterschiedlicher Ikosaeder koordiniert (Abbildungen 3.6.4.6 und 3.6.4.7). Für beide Mg-Atome ergibt sich damit jeweils eine zehnfache B-Koordination, jeweils nach einem (6+4)-Muster. Außerdem ist sowohl Mg1

als auch Mg2 noch von zwei C-Atomen umgeben. Die Mg-B- und Mg-C-Abstände (Tabelle 3.6.2.6) liegen in Bereichen, wie sie beispielsweise auch in MgB_2C_2 [44], MgB_2 [35], MgB_4 [36] und in den in dieser Arbeit vorgestellten Magnesiumboriden bzw. -boridcarbiden gefunden werden.

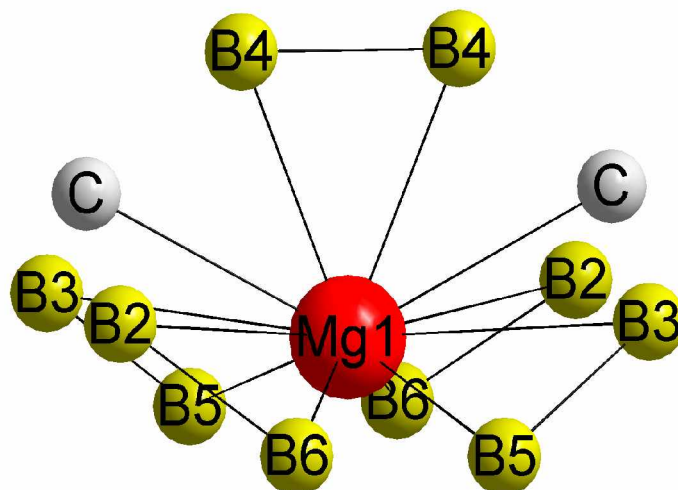


Abbildung 3.6.4.6:
B- und C-Koordinationspolyeder von Mg1.

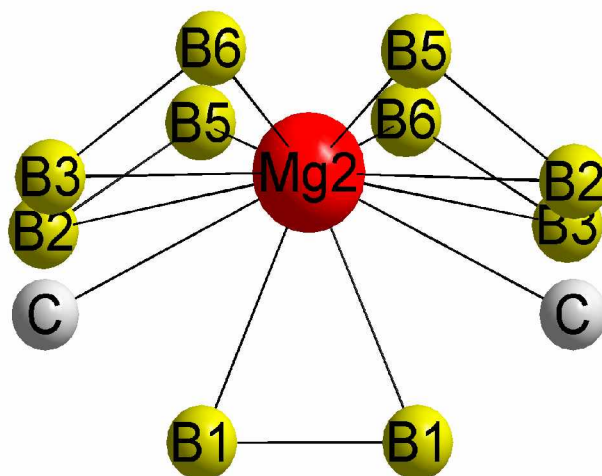


Abbildung 3.6.4.7:
B- und C-Koordinationspolyeder von Mg2.

Der Schwerpunkt aus beiden Mg-Lagen wäre von Ikosaedern verzerrt oktaedrisch koordiniert. Er befände sich im Mittelpunkt eines Rechtecks, das von vier Ikosaederflächen aufgespannt wird, und würde außerdem von zwei Ikosaederkanten der beiden darüber und darunter liegenden Ikosaeder koordiniert werden (Abbildung 3.6.4.8). Die kürzesten Mg-B-Abstände würden dann 2,19 Å betragen (2 x Mg-B5, 2 x Mg-B6). Diese Mg-B-Abstände sind besonders kurz, aber beispielsweise dennoch länger als der kürzeste Mg-B-Abstand in MgB_{12} (2,171(4) Å; Kapitel 3.2) oder der in MgB_7 (2,179(2) Å; Kapitel 3.1). Obwohl also ein Mg-B-Abstand von 2,19 Å in $B_{12}MgC_2$ (monoklin) durchaus realistisch wäre, bevorzugt das Magnesium eine Fehlordnung über zwei Splitlagen. Diese Anordnung der Mg-Atome ist offensichtlich energetisch günstiger, was vermutlich folgendermaßen erklärt werden kann: Im Sinne der Regeln von Longuet-Higgins und Roberts [20] muss das Ikosaeder als (B_{12}^{2-}) -Einheit aufgefasst werden, womit $B_{12}MgC_2$ (monoklin) formal auch als $(B_{12}^{2-})(Mg^{2+})_4C_8$ formuliert werden kann. Die Coulomb-Energie bzw. Gitterenergie des „Ionenkristalls“ $B_{12}MgC_2$ (monoklin) ist definitionsgemäß [98] dann besonders hoch, wenn die Abstände zwischen den Kationen und Anionen bzw. zwischen den (B_{12}^{2-}) -Einheiten und den Mg^{2+} -Ionen besonders klein sind, wenn also die aus Gleichung 3.4.4.2 berechenbaren virtuellen Mg-B-Bindungsordnungen besonders groß sind (vgl. auch Kapitel 3.4.4). Unter Berücksichtigung aller Mg-B-Bindungslängen bis 3,273 Å (vgl. auch Abbildung 3.6.4.8 und 3.6.4.9) ergibt sich für die virtuelle Mg-Lage im Zentrum der Oktaederlücke eine virtuelle Gesamtbindungsordnung von 2,96 und für die Mg1-Lage von 2,83 (Mg2 besitzt eine zu Mg1 sehr ähnliche Bindungsordnung). Da sich diese beiden Gesamtbindungsordnungen kaum unterscheiden, ist auch nicht davon auszugehen, dass die Splitlagenbildung auf einen Gewinn an Coulomb-Energie zurückzuführen ist. Die Gitterenergie eines Ionenkristalls ist aber nicht nur eine Funktion der Coulomb-Energie, sondern unter anderem auch der Born'schen Abstoßungsenergie [98]. Möglicherweise würde also die Besetzung des Zentrums der Oktaederlücke mit Magnesium aufgrund daraus resultierender sehr kurzer Mg-B-Abstände (4 x 2,19 Å) zu einem Verlust an Gitterenergie bzw. zu einem „instabileren“ Zustand führen. Formal kann die Kristallstruktur von $B_{12}MgC_2$ (monoklin) als eine verzerrte Variante der kubischen $MnCu_2Al$ -Struktur [99] aufgefasst werden. In $MnCu_2Al$ bildet Mn eine kubisch dichteste Packung, die Oktaederlücken werden durch Al besetzt und die Tetraederlücken sind mit Kupfer gefüllt.

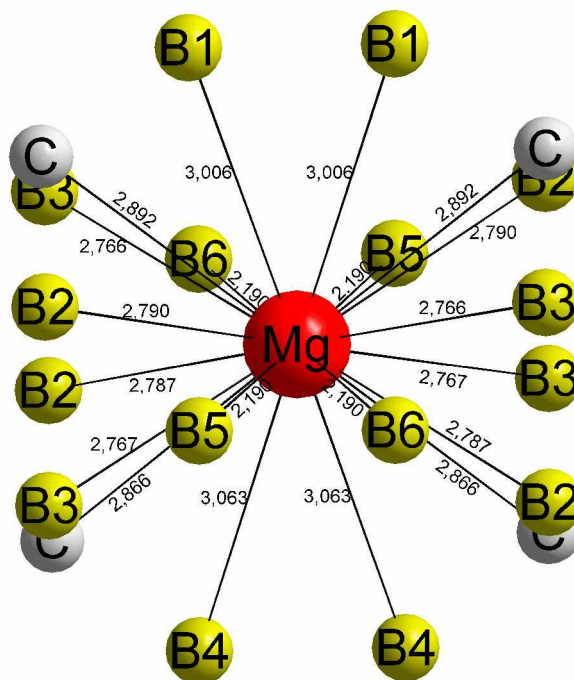


Abbildung 3.6.4.8:

Mg-B-Abstände [Å] bis 3,273 Å die resultieren würden, wenn sich Magnesium im Zentrum der Oktaederlücke befände. Die daraus resultierende virtuelle Mg-B-Gesamtbindungsordnung würde 2,96 betragen.

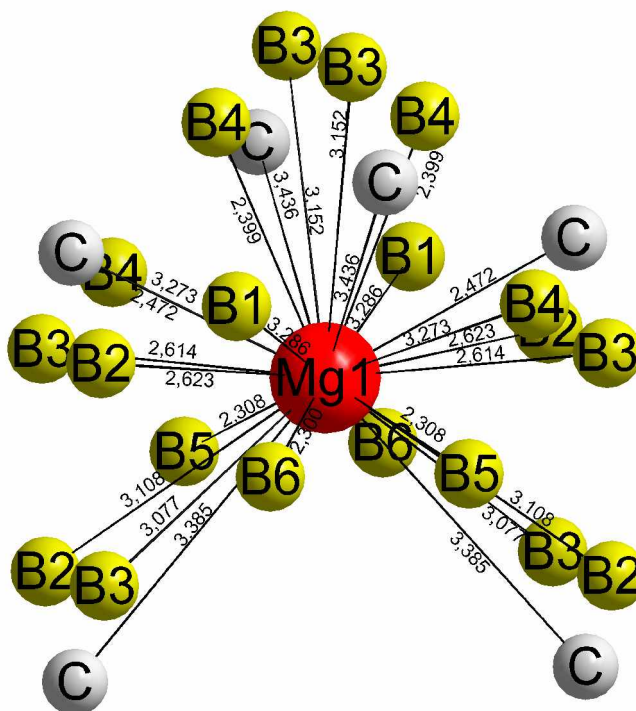


Abbildung 3.6.4.9:

Mg1-B-Abstände [Å] bis 3,273 Å. Daraus ergibt sich eine virtuelle Mg-B-Gesamtbindungsordnung von 2,83.

3.6.5 Härtemessung

Unter der physikalischen Härte (SI-Einheit: GPa) einer Substanz versteht man deren Widerstandsfähigkeit gegenüber einer Form- und Volumenänderung. Eine exakte, allgemein gültige Definition der physikalischen Härtebestimmung gibt es jedoch nicht. Es findet sich hingegen eine Vielzahl empirischer Prüfverfahren, deren Auswahl von der Probenbeschaffenheit und -größe und von dem zu erwartenden Härtewert abhängt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Vickers-Härte eines B₁₂MgC₂ (monoklin)-Einkristalls nach DIN EN 6507 bestimmt. Beim Vickers-Verfahren handelt es sich um ein Eindruckverfahren. Der verwendete Indenter ist ein Diamanteinkristall. Die Geometrie des eindringenden Diamanten kann als Pyramide mit quadratischer Grundfläche beschrieben werden. Die gegenüberliegenden Dreiecksflächen der Pyramide bilden dabei zueinander einen Winkel von 136 °. Die Vickers-Härte errechnet sich dabei nach Gleichung 3.6.5.1:

Gleichung 3.6.5.1:

$$HV = K \frac{2 F \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2}$$

HV : Vickers-Härte

F : Prüfkraft

K : Konstante

α : Winkel zwischen den gegenüberliegenden

Dreiecksflächen der Vickers-Pyramide (136 °)

*d : arithmetischer Mittelwert der beiden Diagonalen
des Eindrucks*

Für die Härtemessung wurde ein B₁₂MgC₂ (monoklin)-Kristall ausgesucht, dessen Kantenlängen etwa im Bereich von 0,3 - 0,6 mm lagen (Abbildung 3.6.5.1). Zur Phasenidentifikation

wurden zunächst die Gitterkonstanten des Kristalls (IPDS I) bestimmt. Anschließend wurde der Kristall auf eine Keramikpaste (Type: Demotec 200; Fa. Demotec) gebracht. Zur Fixierung wurde der Kristall mit der Keramikpaste in Epoxyharz (Type: Demotec 200; Fa. Demotec) eingebettet und das gesamte System UV-gehärtet. Der auf diese Weise erhaltene zylindrische Prüfkörper (Durchmesser etwa 3 cm, Höhe etwa 2 cm) wurde auf einem Diamantschleiftisch so weit vollständig plangeschliffen, bis der Einkristall an die Oberfläche des Probenkörpers trat. Für die Härtemessung wurde somit ein Prüfkörper mit einem Schichtaufbau Kristall / Keramikpaste / Epoxyharz erzeugt. Die Keramikpaste ist für eine exakte Härtemessung von Bedeutung, da sie die konstante Fixierung des Kristalls unterstützt. Andernfalls würde ein Teil der Kraft des Diamantindenters eine Positionsverschiebung des Kristalls im Epoxyharz hervorrufen. Die Folge wäre ein Artefakt bei der Härtemessung, mit erhöhten Härtewerten.

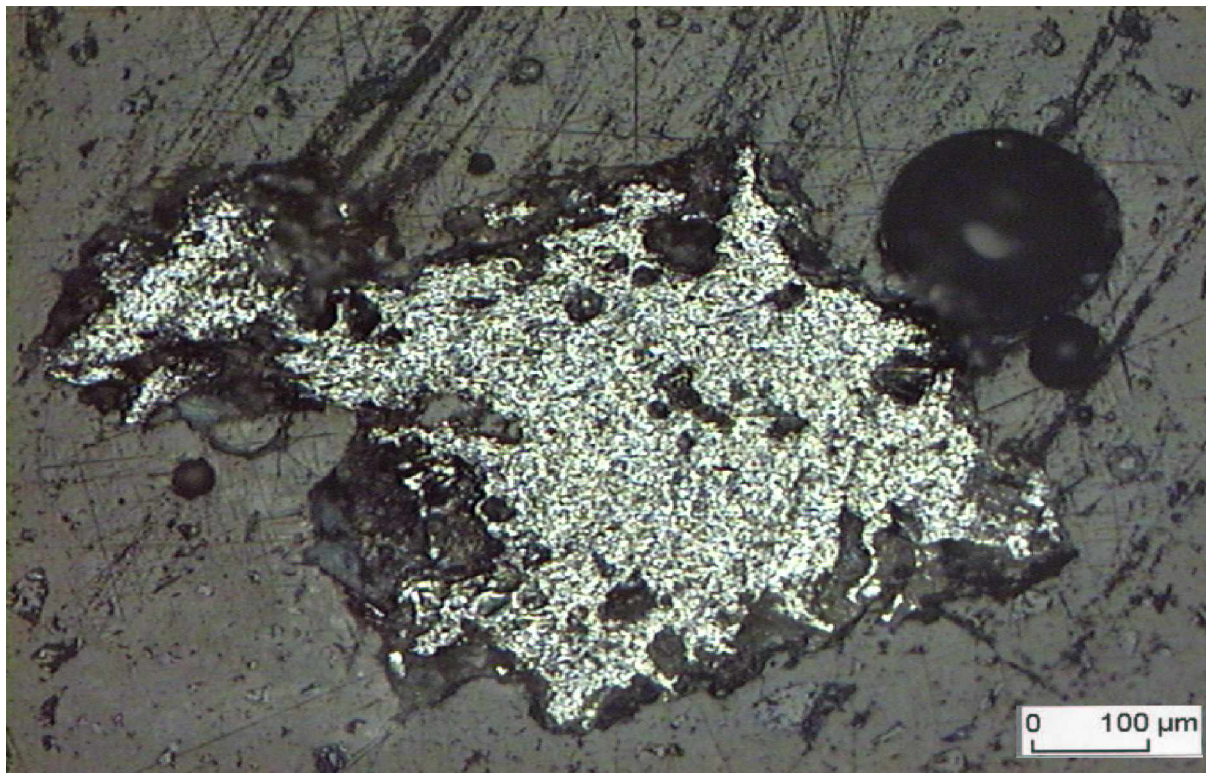


Abbildung 3.6.5.1: Anschliff des $B_{12}MgC_2$ (monoklin)-Kristalls, an dem die Vickers-Härtemessung durchgeführt wurde.

Insbesondere bei spröden Materialien ist die Mikrohärte eine Funktion der Prüflast [100]. Dieses Phänomen wird als „indentation size effect (ISE)“ bezeichnet. Mikrohärten sind also nur dann gut miteinander vergleichbar, wenn neben gleicher Probenpräparation mit

gleicher Prüflast gearbeitet wird. Im Fall von $B_{12}MgC_2$ (monoklin) wurde die Härtemessung mit einer Prüflast von 5 N durchgeführt. Um eine Bezugsgröße zu dem HärteWert von $B_{12}MgC_2$ (monoklin) zu erhalten, wurden außerdem analoge Härtemessungen an polykristallinem Borcarbid (Quelle: Firma Ortwin Rave Produkte und Dienstleistungen, Herstellungsverfahren unbekannt) der Korngröße FEPA 36 (etwa 0,4 mm - 0,6 mm) durchgeführt [101].

$B_{12}MgC_2$ (monoklin) wurde nicht kristallographisch orientiert eingebettet, so dass die gemessenen HärteWerte keiner speziellen kristallographischen Fläche zugeordnet werden können. Eine kristallographisch orientierte Einbettung wäre präparativ sehr aufwendig, da die $B_{12}MgC_2$ (monoklin)-Kristalle von extrem unregelmäßigem Habitus (Abbildung 3.6.5.1) sind. In der Abbildung 3.6.5.2 ist ein Indentereindruck im $B_{12}MgC_2$ (monoklin)-Kristall sichtbar und in Tabelle 3.6.5.1 sind die HärteWerte aufgelistet.

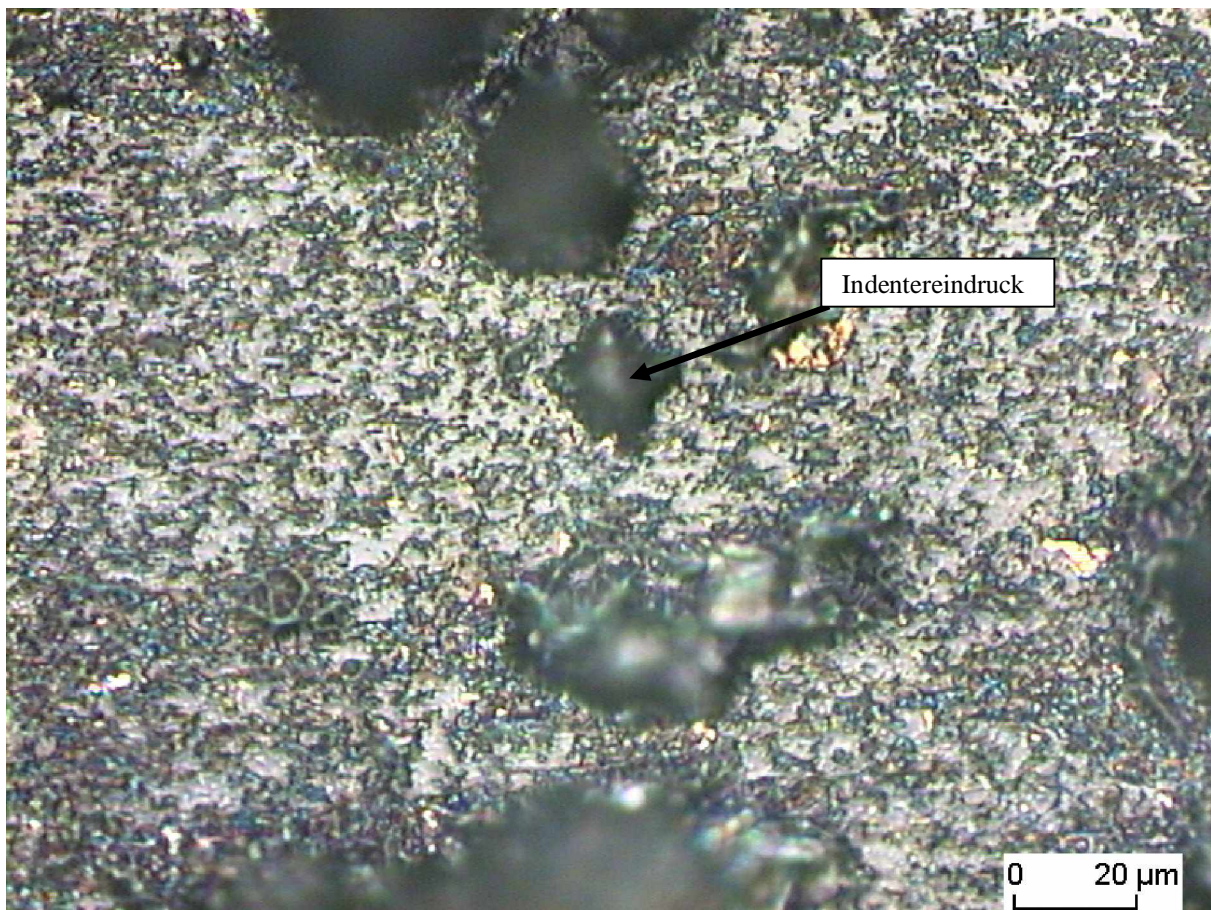


Abbildung 3.6.5.2: Indentereindruck in einem $B_{12}MgC_2$ (monoklin)-Kristall.

Tabelle 3.6.5.1: Einzelheiten der Härtebestimmung von $B_{12}MgC_2$ (monoklin) und von Borcarbid:

Probe	Eindruck-nummer	Last [N]	Eindruck-diagonale 1 [μm]	Eindruck-diagonale 2 [μm]	Vickers-Härte [GPa]
$B_{12}MgC_2$ (monoklin)	1	5	18,7	18,7	26,0
	2	5	16,0	16,8	33,81
Borcarbid (Korn 1)	1	5	19,5	18,1	25,73
	2	5	17,8	18,9	27,0
Borcarbid (Korn 2)	1	5	17,8	16,9	30,21

Aus Tabelle 3.6.5.1 geht hervor, dass die Vickers-Härten von Borcarbid und $B_{12}MgC_2$ (monoklin) in einem vergleichbaren Rahmen liegen. Die Härte von Borcarbid stimmt mit den aus der Literatur bekannten Werten (28 - 32 GPa [1]) gut überein. In $B_{12}MgC_2$ (monoklin) trat zwischen den beiden Messpunkten ein Unterschied der Vickers-Härten von 7,81 GPa auf. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass das Kristallgefüge von $B_{12}MgC_2$ (monoklin) durch eine starke Porenbildung gekennzeichnet ist, was zu einem Messartefakt führt.

Die Vickers-Härte von $B_{12}MgC_2$ (monoklin) liegt damit beispielsweise zwischen der von $\alpha-Al_2O_3$ (20 - 24 GPa [1]) und der von c-BN (58 - 68 GPa [1]). Der Diamant als bisher härteste bekannte Substanz besitzt eine Vickers-Härte von 91 - 101 GPa [1].

Die Vickers-Härten anderer borreicher Boride mit einem dreidimensionalen B_{12} -Ikosaedernetzwerk, wie beispielsweise die von $B_{48}Al_3C_2$ [102] oder die von Verbindungen des $MgAlB_{14}$ -Typs [102], liegen im Mittel ebenfalls im Bereich von 30 GPa. Dies legt die Vermutung nahe, dass borreiche Boride generell keine Härten besitzen können, die wesentlich über 30 GPa liegen.

3.6.6 Thermogravimetrische Untersuchungen

Mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TG) wurden die Massenänderungen von $B_{12}MgC_2$ (monoklin) und Borcarbid (Fa. Ortwin Rave; Herstellungsverfahren unbekannt) in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. In den Abbildungen 3.6.6.1 und 3.6.6.2 sind die entsprechenden Messkurven und Versuchsparameter dargestellt.

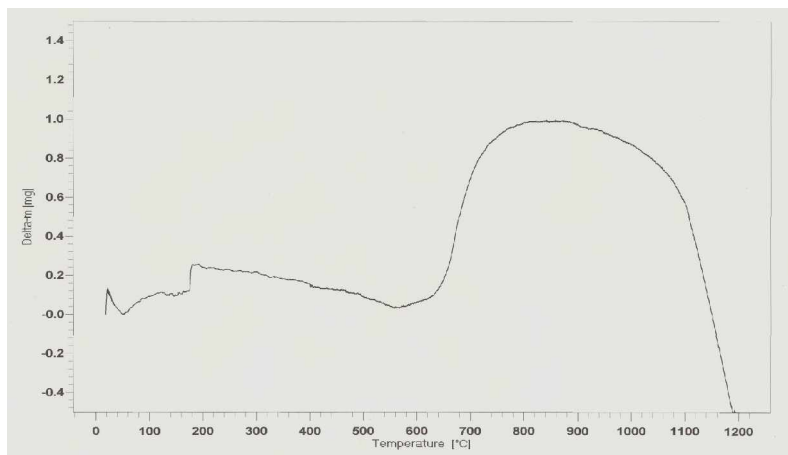


Abbildung 3.6.6.1:

Thermogravimetrische Analyse von $B_{12}MgC_2$ (monoklin):

- Aufheizrate: 5 K/min von RT bis 400 °C, 1 K/min von 400 °C auf 1200 °C, 15 min Haltezeit bei 1200 °C
- Einwaage: 1,01 mg Pulver (Einkristalle wurden in einem Borcarbidmörser innig zerrieben)
- Atmosphäre: stehende Luft

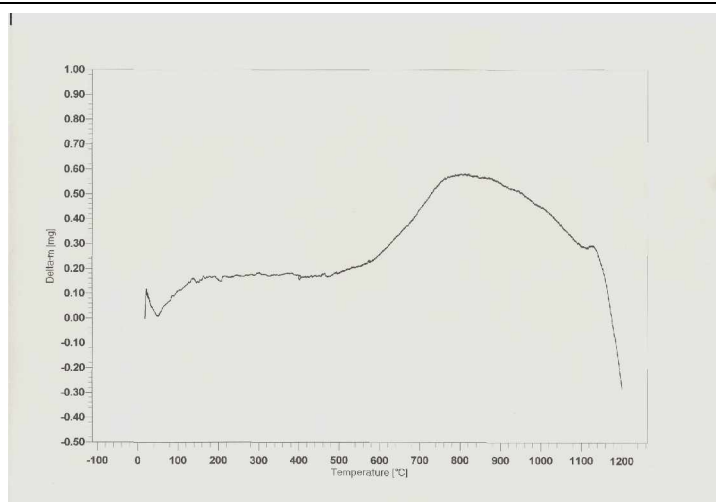


Abbildung 3.6.6.2:

Thermogravimetrische Analyse von Borcarbid:

- Aufheizrate: 5 K/min von RT bis 400 °C, 1 K/min von 400 °C auf 1200 °C, 15 min Haltezeit bei 1200 °C
- Einwaage: 0,96 mg Pulver (Polykristalle wurden in einem Borcarbidmörser innig zerrieben)
- Atmosphäre: stehende Luft

Aus den Abbildungen 3.6.6.1 und 3.6.6.2 wird deutlich, dass sowohl $B_{12}MgC_2$ (monoklin) als auch Borcarbid in oxidativer Atmosphäre ab etwa 600 °C eine Gewichtszunahme erfahren haben. Die Gewichtszunahme von Borcarbid war bei dieser Temperatur erwartungsgemäß und basierte auf der Ausbildung einer B_2O_3 -Schicht bzw. auf einer Oxidation [2]. Entsprechendes wird auch für $B_{12}MgC_2$ (monoklin) angenommen. Beginnend ab etwa 900 °C traten dann bei beiden Verbindungen wieder Gewichtsverluste ein, was auf die Tatsache zurückgeführt wird, dass sich B_2O_3 allmählich in gasförmiges B_2O_2 umgewandelt hat [103]. Diese Ergebnisse zeigen, dass $B_{12}MgC_2$ (monoklin) leider nicht oxidationsstabiler als Borcarbid ist. Somit dürfte $B_{12}MgC_2$ (monoklin) im Vergleich zu Borcarbid auch kein deutlich erhöhtes Anwendungspotential im Bereich leichter, hochtemperaturbeständiger Werkstoffe besitzen.

3.7 $B_{50}Mg_3C_8$

3.7.1 Synthese

Einkristalle von $B_{50}Mg_3C_8$ konnten in einer Mischung aus Kupfer, Magnesium und Bor im molaren Verhältnis 12 : 4 : 3 synthetisiert werden^{*}. Die Ausgangssubstanzen wurden zunächst vermischt und gepresst. Der Pressling (1,0 g) wurde dann in einen Tiegel aus hexagonalem Bornitrid überführt. Anschließend wurde der Tiegel über ein Schraubgewinde verschlossen und in eine Tantalampulle eingeführt. Die Tantalampulle wurde im Lichtbogen verschlossen. Diese Arbeiten fanden unter Argon-Atmosphäre statt. Im Folgenden wurde die Tantalampulle in einem Schutzrohr mit 100 K/h auf 1600 °C erhitzt, bei 1600 °C 40 Stunden belassen, anschließend mit 10 K/h auf 800 °C und schließlich mit 100 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde die Ampulle aufgeschnitten, der Bornitridtiegel geöffnet und der darin befindliche Schmelzregulus zur Entfernung von überschüssigem Kupfer und Magnesium in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Die erhaltenen $B_{50}Mg_3C_8$ -Einkristalle waren gelb und von unregelmäßigem Habitus (Abbildung 3.7.1.1). Neben Einkristallen von $B_{50}Mg_3C_8$ wurden als Produkte auch Einkristalle von MgB_{12} (Kapitel 3.2) und MgB_{17} (bzw. magnesiumdotiertes β -rhomboedrisches Bor) (Kapitel 3.3) sowie pulverförmige Substanzen erhalten (geschätzte Anteile: 60 Vol% MgB_{12} , 20 Vol% MgB_{17} (bzw. magnesiumdotiertes β -rhomboedrisches Bor), 5 Vol% $B_{50}Mg_3C_8$, 15 Vol% Pulver).

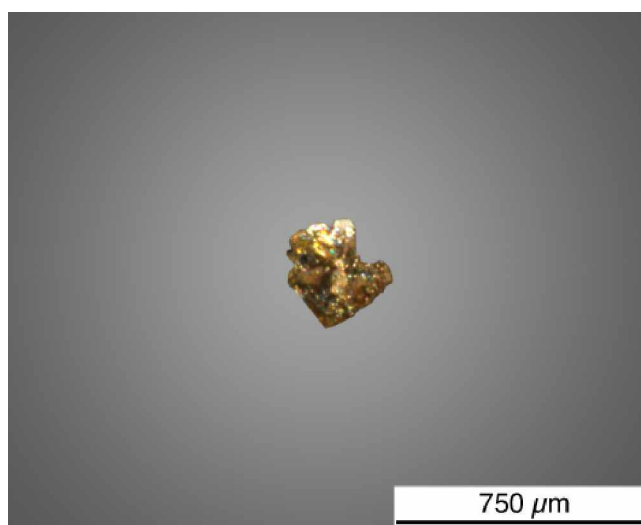


Abbildung 3.7.1.1: $B_{50}Mg_3C_8$ -Einkristall.

^{*} Obwohl in den Syntheseansatz kein Kohlenstoff eingewogen wurde, bildeten sich $B_{50}Mg_3C_8$ -Einkristalle. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich im verwendeten Bor (Type: B-powder, crystalline, \approx 325 mesh, 99,7 %; Fa. Alfa Aesar) Spuren von Kohlenstoff befanden.

3.7.2 Röntgenographische Untersuchung

Die Untersuchung eines Einkristalls (IPDS I, Fa. STOE) führte auf eine monokline, C-zentrierte Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 8,996(2) \text{ \AA}$, $b = 5,677(1) \text{ \AA}$, $c = 9,649(2) \text{ \AA}$ und einem Winkel $\beta = 105,89(3)^\circ$.

Die Untersuchung der Auslöschungsbedingungen zeigte, dass es nur die Bedingung $h + k = 2n$ für alle hkl Reflexe gibt. Die Strukturlösung wurde daher in der Raumgruppe C2/m begonnen. Mit den Direkten Methoden (SHELXTL Version 5.1) [45]) wurde ein Strukturmodell erhalten, dessen Verfeinerung auf der Basis von 883 symmetrieunabhängigen Reflexen und 95 freien Variablen bei Zuverlässigkeitswerten von $R_1(F) = 0,0674$ und $wR_2(I) = 0,1320$ konvergierte. Die wechselseitige Freigabe der Besetzungsfaktoren für die Bor- und Kohlenstoff-Positionen zeigte, dass im Rahmen der Standardabweichungen keine der Positionen eine signifikante Abweichung von einer vollständigen Besetzung aufweist (C1 : 102,7(12) %, C2 : 100,6(12) %, B: 97,5(14) % - 102,5(20) %). Auch die Temperaturfaktoren der B- und C-Atome änderten sich bei Freigabe der Besetzungsfaktoren nicht wesentlich. Die beiden Mg-Lagen zeigen hingegen eine deutliche Unterbesetzung (Mg1: 30(4) %, Mg2: 14(8) %), bei einem Mg1-Mg2-Abstand von nur 0,57(4) Å. Da der anisotrope Temperaturfaktor U_{22} von Mg1, die Standardabweichung des anisotropen Temperaturfaktors U_{22} von Mg2 und die Standardabweichung des Besetzungsfaktors von Mg2 außergewöhnlich groß sind, ist die Mg2-Lage offensichtlich ein Artefakt der anisotropen Elektronendichteverteilung von Mg1. Dennoch wird die Mg2-Lage im Folgenden zunächst separat diskutiert. Bereits bei der Datensammlung mit dem IPDS wurden diffuse Streifen in b^* -Richtung beobachtet. Dies ist als Ausdruck der Fehlordnung der gesamten Mg-Atome zu interpretieren, wobei in Wirklichkeit bezüglich der Mg-Atome eine modulierte Struktur vorliegt. Die Summe der Besetzungsfaktoren ergab die Zusammensetzung B₅₀Mg_{2,95}C_{8,11}. Für die weitere Diskussion wird jedoch weiterhin die Formel B₅₀Mg₃C₈ verwendet.

Die vollständigen Angaben zur Strukturbestimmung sind in der Tabelle 3.7.2.1 enthalten. Die Atomlagen sowie äquivalente Temperaturfaktoren und Besetzungsfaktoren sind in der Tabelle 3.7.2.2 zusammengestellt. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind in der Tabelle 3.7.2.3 aufgeführt. Ausgewählte Abstände sind in den Tabellen 3.7.2.4 bis 3.7.2.9 und ausgewählte Winkel in der Tabelle 3.7.2.10 aufgelistet.

Tabelle 3.7.2.1: Einzelheiten der Strukturbestimmung von B₅₀Mg₃C₈:

Kristallform:	unregelmäßiges, kompaktes Polyeder
Farbe des Kristalls:	gelb
Kristallabmessungen:	Kantenlänge: $\approx 0,25$ mm, Durchmesser: $\approx 0,25$ mm
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	C2/m
Gitterkonstanten:	$a = 8,996(2) \text{ \AA}$, $b = 5,677(1) \text{ \AA}$, $c = 9,649(2) \text{ \AA}$, $\beta = 105,89(3)^\circ$
Anzahl der Formeleinheiten:	1
Zellvolumen:	$473,90 \text{ \AA}^3$
Röntgendichte:	$2,486 \text{ g/cm}^3$
Röntgenstrahlung:	Mo K $_{\alpha}$ (IPDS)
Messbereich (hkl):	$-13 \leq h \leq 13$, $-8 \leq k \leq 8$, $-14 \leq l \leq 14$
Messbereich (2 Θ):	$9^\circ - 65^\circ$
Messtemperatur:	21°C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 8 min bei $2^\circ \varphi$ -Inkrement
Mittleres I/ σ -Verhältnis:	14,89
Gemessene Reflexe:	2993
Unabhängige Reflexe:	883 (davon 638 mit $I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur:	keine
Interner R-Wert:	0,1091 ($\sigma = 0,0758$)
Schwächungskoeffizient:	$0,19 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden / SHELXTL Version 5.1
Verfeinerung:	SHELXTL Version 5.1
Restelektronendichte:	$+ 0,57 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, $- 0,46 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ($\sigma = 0,15 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$)
Wichtungsfunktion:	$1 / [\sigma^2(F_0^2) + (0,0659 \cdot P)^2 + 0,00 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_0^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Zahl der Parameter:	95
R-Werte:	$R_1(F) = 0,0674$, $wR_2(I) = 0,1320$

Tabelle 3.7.2.2. Ortskoordinaten, äquivalente Temperaturfaktoren [\AA^2] und Besetzungsfaktoren von B₅₀Mg₃C₈:

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}	Besetzung
B1	2a	0	0	0	0,0119(7)	1
B2	8j	0,0490(2)	0,2419(3)	0,6645(2)	0,0102(4)	1
B3	4i	0,2229(3)	0,5	0,9110(3)	0,0096(5)	1
B4	8j	0,1064(2)	0,7755(3)	0,8530(2)	0,0097(4)	1
B5	4i	0,1257(3)	0,5	0,5999(3)	0,0103(5)	1
B6	4i	0,0213(3)	0,5	0,9167(3)	0,0098(5)	1
B7	8j	0,9078(2)	0,3382(3)	0,7576(2)	0,0097(4)	1
B8	4i	0,9342(3)	0,5	0,6017(3)	0,0111(5)	1
B9	8j	0,7446(2)	0,8371(3)	0,7541(2)	0,0099(4)	1
C1	4i	0,1345(2)	0	0,9439(3)	0,0098(4)	1
C2	4i	0,0218(3)	0	0,5746(3)	0,0122(5)	1
Mg1	8j	0,710(2)	0,328(6)	0,5005(5)	0,015(3)	0,30(4)
Mg2	4f	0,75	0,25	0,5	0,006(16)	0,14(8)

Tabelle 3.7.2.3: Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von B₅₀Mg₃C₈:

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
B1	0,0155(15)	0,0094(13)	0,0092(18)	0	0,0006(13)	0
B2	0,0105(7)	0,0097(7)	0,0105(9)	-0,0002(60)	0,0031(6)	0,0102(4)
B3	0,0086(10)	0,0096(10)	0,0107(13)	0	0,0029(9)	0
B4	0,0094(8)	0,0104(7)	0,0095(9)	0,0003(6)	0,0028(6)	0,0002(5)
B5	0,0098(10)	0,0113(10)	0,0096(12)	0	0,0019(9)	0
B6	0,0090(9)	0,0098(9)	0,0104(12)	0	0,0023(9)	0
B7	0,0092(7)	0,0100(7)	0,0100(9)	0,0002(6)	0,0031(6)	-0,0097(4)
B8	0,0114(10)	0,0122(10)	0,0100(12)	0	0,0033(9)	0
B9	0,0091(7)	0,0102(7)	0,0104(9)	-0,0010(6)	0,0028(6)	0,0003(5)
C1	0,0105(9)	0,0090(8)	0,0095(11)	0	0,0014(8)	0
C2	0,0149(9)	0,0103(9)	0,0109(12)	0	0,0024(8)	0
Mg1	0,015(3)	0,019(6)	0,0122(13)	-0,0011(15)	0,0042(12)	-0,008(4)
Mg2	0,01(2)	0,002(23)	0,005(4)	-0,004(4)	0,005(4)	0,006(16)

Tabelle 3.7.2.4: Ausgewählte endohedrale B-B-Abstände [Å] des B₁₂-Ikosaeders in B₅₀Mg₃C₈:

B2-B4	1,750(3) *	B3-B6	1,829(3)	B5-B9	1,828(3) *
B2-B5	1,801(2) *	B3-B9	1,829(3) *	B6-B7	1,840(3) *
B2-B7	1,829(2) *	B4-B6	1,823(2) *	B7-B7	1,837(3)
B2-B8	1,799(2) *	B4-B7	1,851(2) *	B7-B8	1,832(3) *
B2-B9	1,817(3) *	B4-B9	1,838(2) *	B9-B9	1,849(4)
B3-B4	1,787(2) *	B5-B8	1,728(3)	Ø	1,816

* Abstände treten zweifach auf.

Tabelle 3.7.2.5: Ausgewählte exohedrale B-C- und B-B-Abstände [Å] des B₁₂-Ikosaeders in B₅₀Mg₃C₈:

B2-C2	1,607(2) *	B6-B6	1,752(5)	Ø B-B	1,795
B3-C1	1,620(3)	B7-B9	1,767(2) *	Ø B-C	1,614
B4-C1	1,624(2) *	B8-B5	1,871(4)		
B5-B8	1,871(4)	B9-B7	1,767(2) *		

* Abstände treten zweifach auf.

Tabelle 3.7.2.6: Ausgewählte C-B-Abstände [Å] des C-Atoms der C₂-Einheit in B₅₀Mg₃C₈:

C2-C2	1,385(5)	C2-B2	1,607(2) *
-------	----------	-------	------------

* Abstand tritt zweifach auf.

Tabelle 3.7.2.7: Ausgewählte B-B- und B-C-Abstände [Å] des C-Atoms der [C-B-C]-Einheit in B₅₀Mg₃C₈:

C1-B1	1,455(2) * / **	C1-B3	1,620(3)	C1-B4	1,624(2) *
-------	-----------------	-------	----------	-------	------------

* Abstände treten zweifach auf.

** B1 ist Teil der [C-B-C]-Einheit.

Tabelle 3.7.2.8: Ausgewählte Mg-B- und Mg-C-Abstände [Å] in B₅₀Mg₃C₈:

Mg1-B2	2,453(13)	Mg1-B8	2,329(18)	Mg2-B8	2,198(2) *
Mg1-B2	2,467(10)	Mg1-B9	2,560(8)	Mg2-B9	2,515(2) *
Mg1-B5	2,204(5)	Mg1-B9	2,598(11)	Mg1-C2	2,24(3) *
Mg1-B5	2,316(16)	Mg2-B2	2,713(2) *	Mg2-C2	2,747(2) *
Mg1-B7	2,601(12)	Mg2-B2	2,724(2) *	Mg2-C2	2,749(2) *
Mg1-B7	2,629(7)	Mg2-B5	2,187(2) *	Ø Mg1-B	2,437
Mg1-B8	2,213(5)	Mg2-B7	2,552(2) *	Ø Mg2-B	2,482

* Abstände treten zweifach auf.

Tabelle 3.7.2.9: Ausgewählte Mg-Mg-Abstände [Å] in B₅₀Mg₃C₈:

Mg1-Mg1	1,14(8)	Mg1-Mg1	2,93(1)	Mg1-Mg1	3,725 *
Mg1-Mg1	1,95(6)	Mg2-Mg1	0,57(4) *		

* Diese Abstände wurden aus Diamond Version 2.1d [22] übernommen.

Tabelle 3.7.2.10: Ausgewählte Winkel [°] in B₅₀Mg₃C₈:

B1-C1-B4	100,29(10)	B3-C1-B4	117,46(19)	B2-C2-B2	117,49(19)
B1-C1-B3	102,75(15)	C2-C2-B2	121,25(10)		

3.7.3 EDX- und WDX-Untersuchungen

Die EDX-Messungen an mehreren Kristallen ergaben, dass keine anderen Metalle als Magnesium eingebaut sind. Für die WDX-Messung wurde der Kristall der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung B₅₀Mg_{2,95}C_{8,11} in eine Matrix aus Epoxyharz (Type: Epofix; Fa. Struers) und Kupfer (Type: Cu-powder, > 250 µm, p. A.; Fa. Merck) eingebettet und angeschliffen. Das Kupfer unterstützt dabei die elektrische Leitfähigkeit des Systems. Das Gewichtsverhältnis von Epoxyharz : Kupfer lag bei 15 : 85. Bei der Analyse wurde nach den Elementen Stickstoff, Bor, Kohlenstoff, Magnesium und Kupfer gesucht. In Tabelle 3.7.3.1 sind die über WDX und Röntgendiffraktometrie ermittelten Zusammensetzungen aufgeführt. Das WDX-Ergebnis ist repräsentativ für den Randbereich des Kristalls. In Kapitel 4.2.7 wird auf den Einfluss der Präparationsmethode des Kristalls auf das WDX-Ergebnis näher eingegangen.

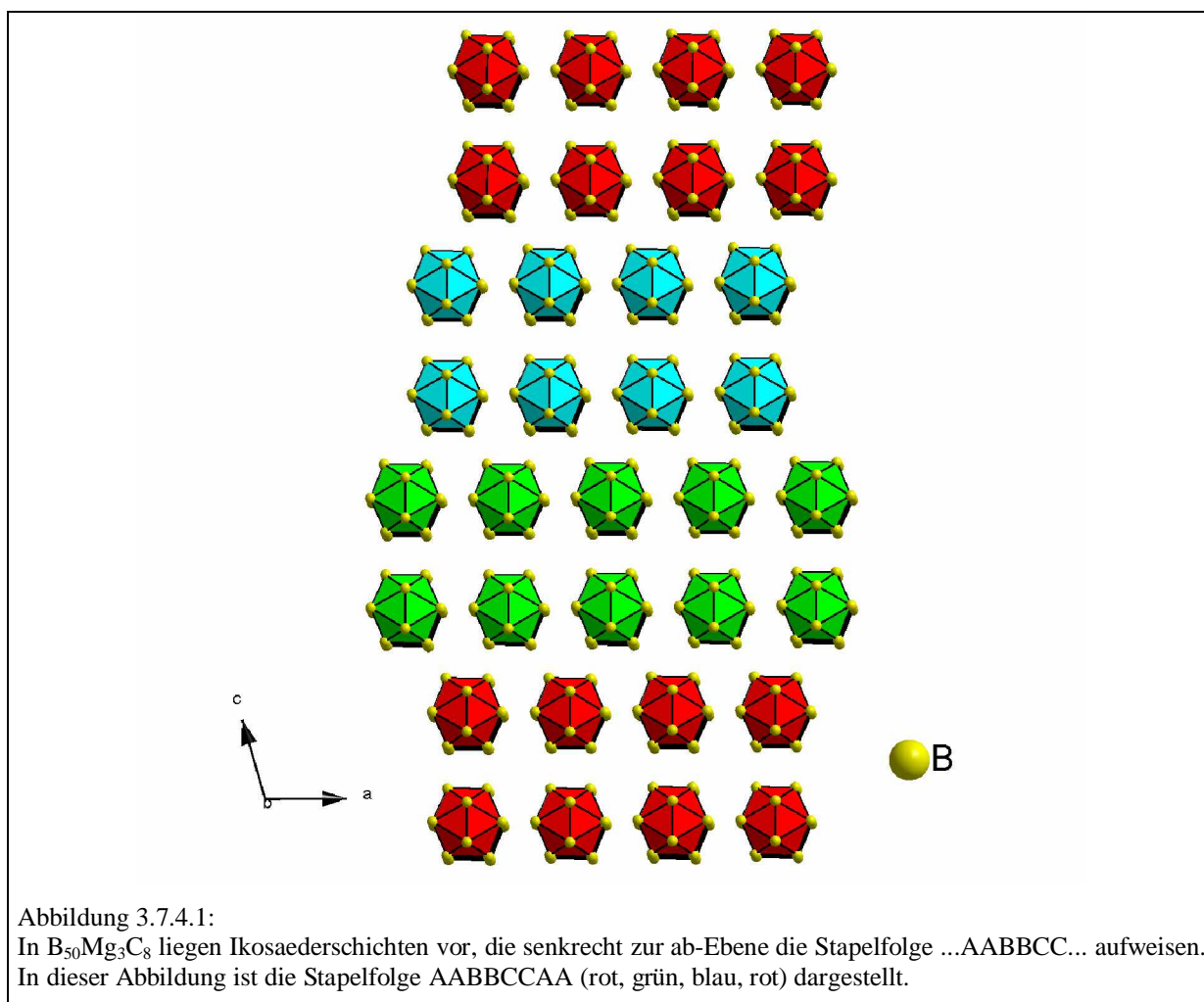
Tabelle 3.7.3.1: WDX-Ergebnis des Einkristalls der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung B₅₀Mg_{2,95}C_{8,11}:

<i>Element</i>	<i>Atom% aus WDX</i>	<i>Röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung [Atom%]</i>
N	0	0
B	81,05	81,89
C	13,92	13,28
Mg	4,92	4,83
Cu	0,11	0

3.7.4 Strukturdiskussion

$B_{50}Mg_3C_8$ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp. B_{12} -Ikosaeder sind sowohl direkt als auch über einzelne C_2 -Einheiten und über einzelne $[C-B-C]$ -Einheiten miteinander verbunden. Es resultiert ein dreidimensionales Netzwerk. Die Mg-Atome sind in einem Hohlraum dieses Netzwerks lokalisiert. In der Elementarzelle befindet sich eine Formeleinheit. Diese lässt sich auch als $(B_{12})_4(CBC)_2(C_2)_2Mg_3$ formulieren.

In $B_{50}Mg_3C_8$ liegen Ikosaederschichten vor, die senkrecht zur ab -Ebene die Stapelfolge ...AABBCC... aufweisen (Abbildung 3.7.4.1). Die Ikosaeder der jeweils deckungsgleich gestapelten Ikosaederschichten sind in einer leicht verzerrten hexagonal primitiven Packung angeordnet (Abbildungen 3.7.4.2 und 3.7.4.4). Die Verbindung der deckungsgleich gestapelten Ikosaederschichten erfolgt unter anderem über kantenverknüpfte Ikosaeder (Abbildung 3.7.4.3). Der Begriff „kantenverknüpfte Ikosaeder“ wird in Kapitel 3.6.4 definiert.



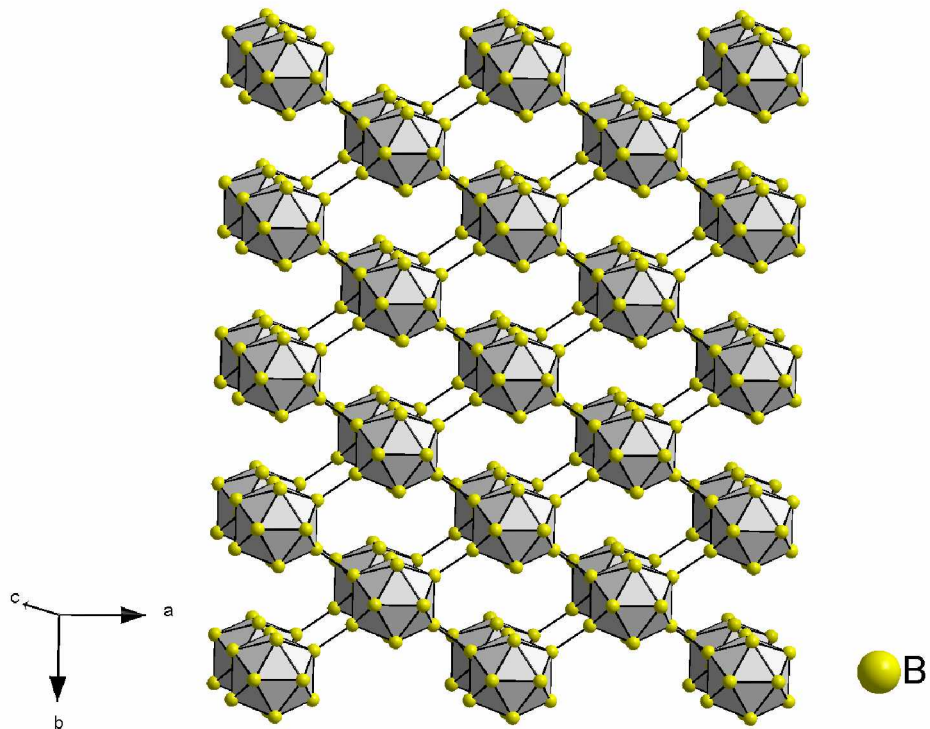


Abbildung 3.7.4.2:

Darstellung von zwei deckungsgleich gestapelten Ikosaederschichten. Die B₁₂-Ikosaeder dieser Ikosaederschichten sind in einer leicht verzerrten hexagonal primitiven Packung angeordnet.

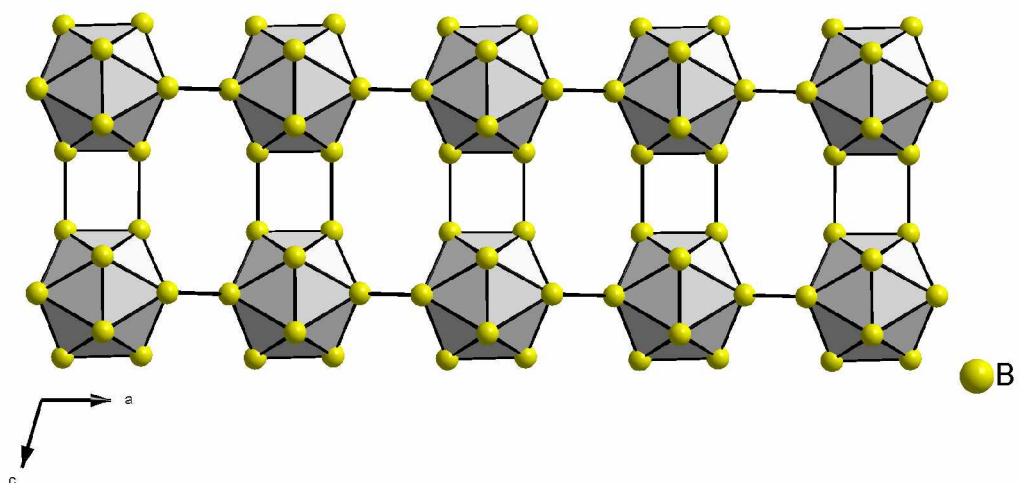
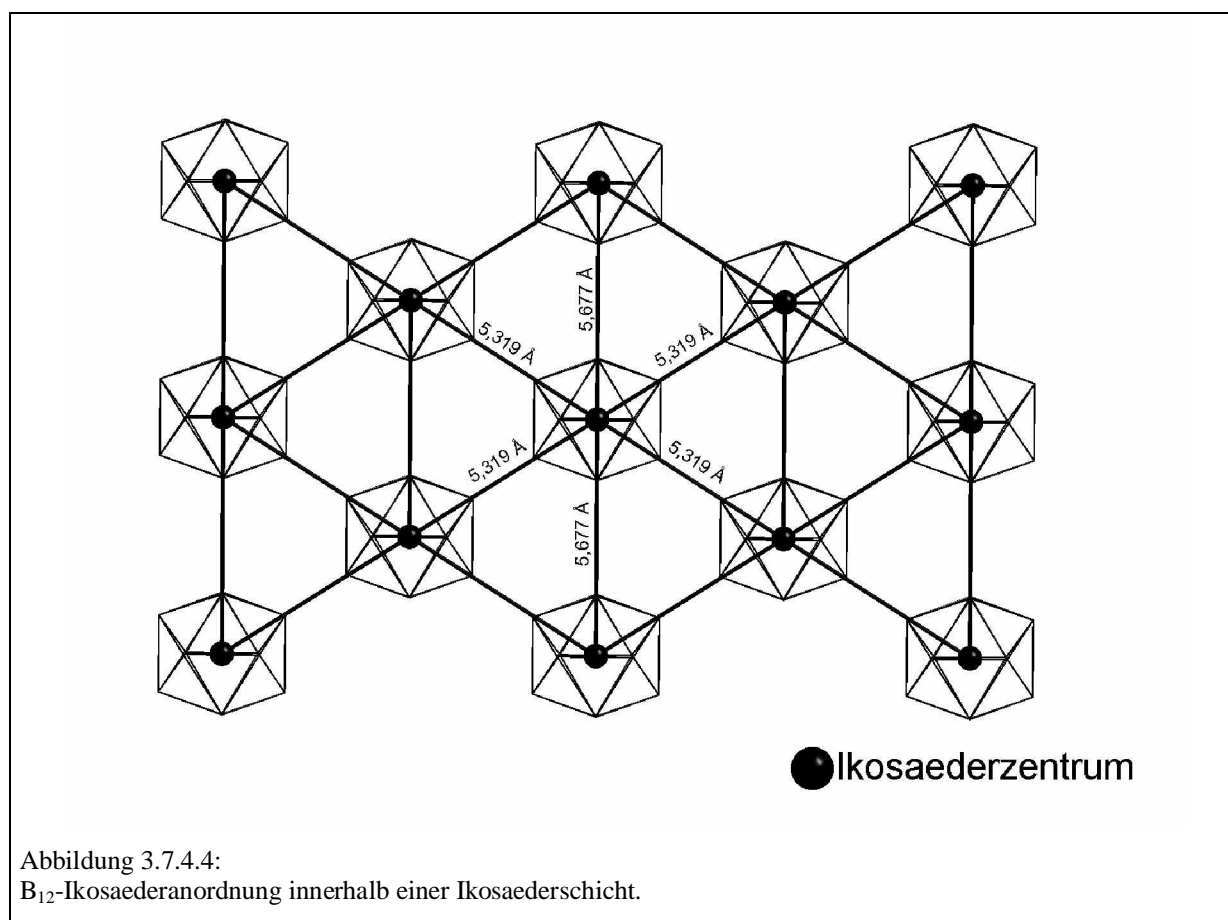


Abbildung 3.7.4.3:

Die jeweils deckungsgleich gestapelten Ikosaederschichten sind über kantenverknüpfte B₁₂-Ikosaeder miteinander verbunden.



Innerhalb zweier deckungsgleich gestapelter Ikosaederschichten liegen trigonal prismatische Ikosaederlücken vor. Jedes trigonale Ikosaederprisma ist über jeweils eine gemeinsame Rechtecksfläche mit drei benachbarten Ikosaederprismen verbunden. Die C_2 -Einheiten befinden sich in der Ebene der gemeinsamen Rechtecksfläche, die senkrecht zur a-Achse verläuft (Abbildungen 3.7.4.5 und 3.7.4.6). Die Mg-Elektronendichten schneiden die anderen beiden gemeinsamen Rechtecksflächen orthogonal im Zentrum (Abbildungen 3.7.4.5 und 3.7.4.6).

Die C_2 -Einheit verbindet die beiden deckungsgleich gestapelten Ikosaederschichten miteinander (Abbildung 3.7.4.7). Jedes C-Atom der C_2 -Einheit ist leicht verzerrt trigonal planar von zwei B-Atomen aus zwei unterschiedlichen Ikosaedern und von dem anderen C-Atom der C_2 -Einheit umgeben. Die zwei an das C-Atom gebundenen Ikosaeder befinden sich in derselben Ikosaederschicht. Der C2-C2-Abstand liegt bei 1,385(5) Å und ist damit etwas größer als die Länge der Kohlenstoffdoppelbindung im Ethylen (1,34 Å) [104].

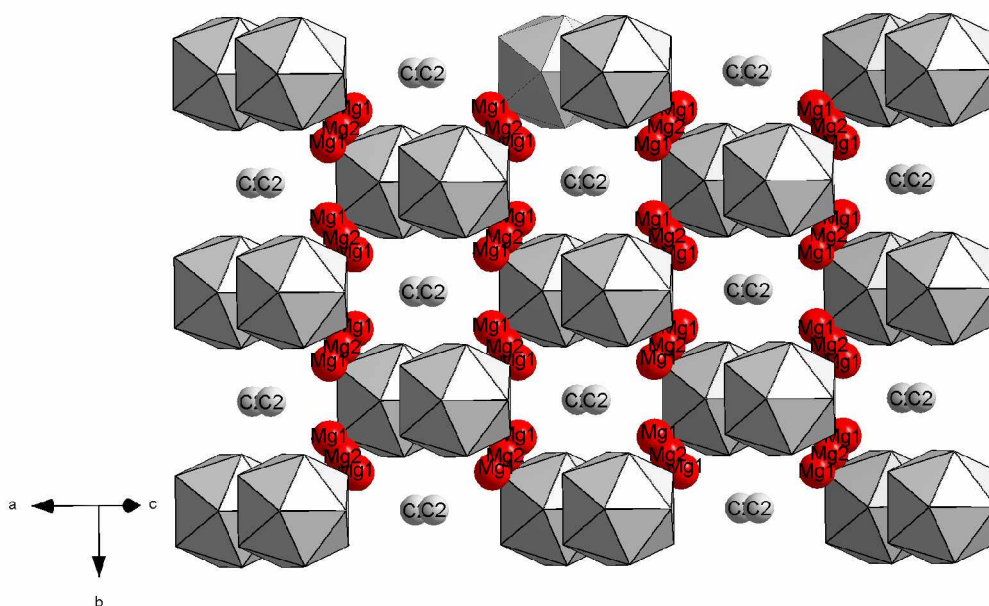


Abbildung 3.7.4.5:
Positionierung der C_2 -Einheiten und der Mg-Atome innerhalb zweier deckungsgleich gestapelter Iksaaderschichten.

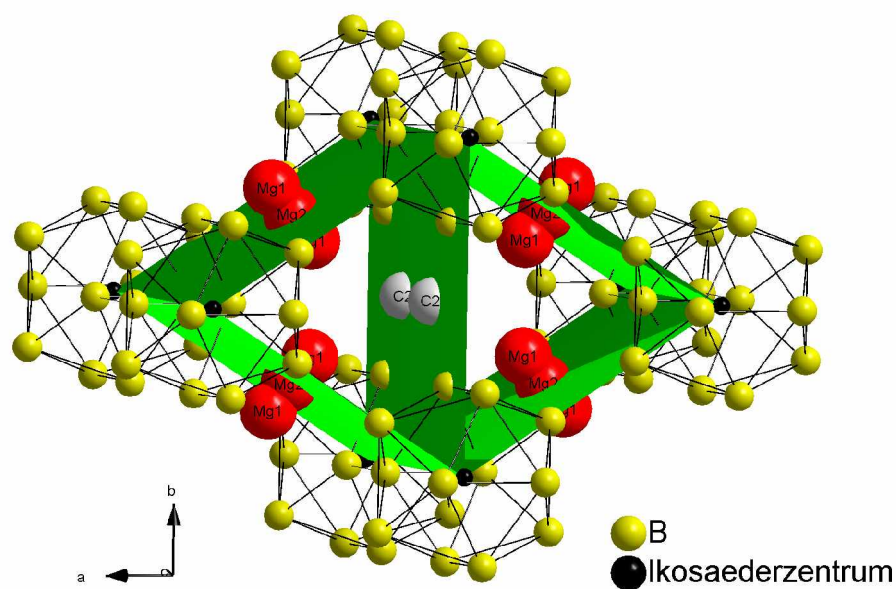


Abbildung 3.7.4.6:
Ausschnitt aus Abbildung 3.7.4.5: Positionierung der C_2 -Einheiten und der Mg-Atome innerhalb zweier deckungsgleich gestapelter Iksaaderschichten.

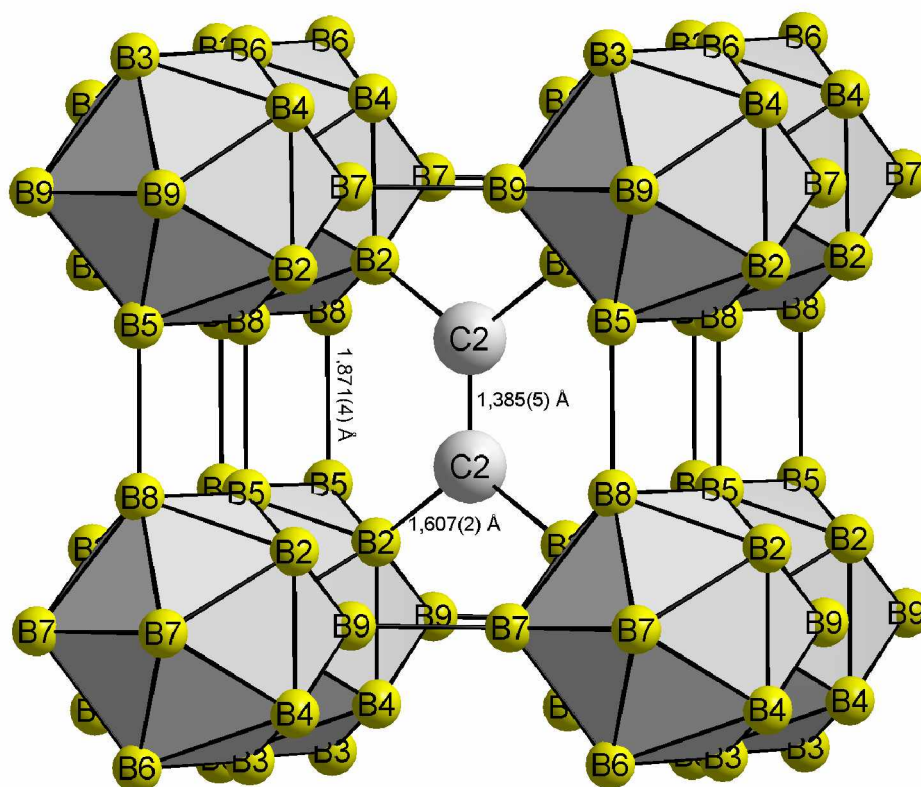


Abbildung 3.7.4.7:

Darstellung einer C_2 -Einheit, die die beiden Icosaederschichten der Icosaederdoppelschicht miteinander verbindet.

Zwischen nicht-deckungsgleich gestapelten Icosaederschichten liegen Oktaederlücken vor. Diese sind vollständig mit linearen $[C-B-C]$ -Einheiten besetzt (Abbildungen 3.7.4.8 und 3.7.4.9). Das B-Atom der $[C-B-C]$ -Einheit befindet sich im Zentrum der Oktaederlücke und ist nur mit den beiden C-Atomen der $[C-B-C]$ -Einheit verbunden. Jedes C-Atom der $[C-B-C]$ -Gruppe ist verzerrt tetraedrisch von drei B-Atomen aus drei unterschiedlichen Icosaedern und dem innerhalb der $[C-B-C]$ -Einheit benachbarten B-Atom umgeben (Abbildungen 3.7.4.8 und 3.7.4.9). Zwei der drei an das C-Atom gebundenen Icosaeder liegen in derselben Icosaederschicht, das andere Icosaeder ist Teil einer benachbarten Icosaederschicht.

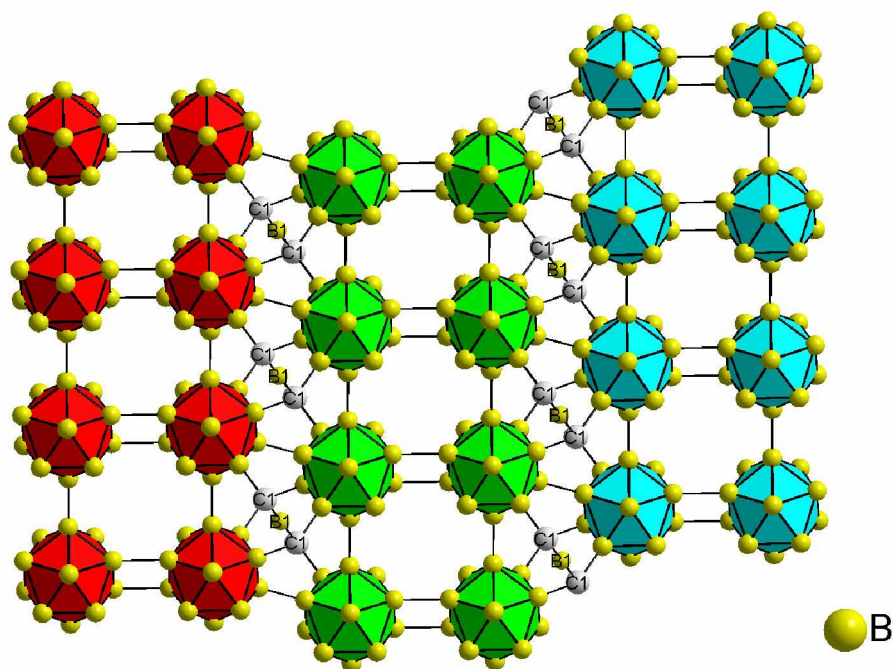


Abbildung 3.7.4.8:

Die [C-B-C]-Einheiten befinden sich in den Oktaederlücken zwischen nicht-deckungsgleich gestapelten Ikosaederschichten. Das B1-Atom ist im Zentrum der Oktaederlücke positioniert.

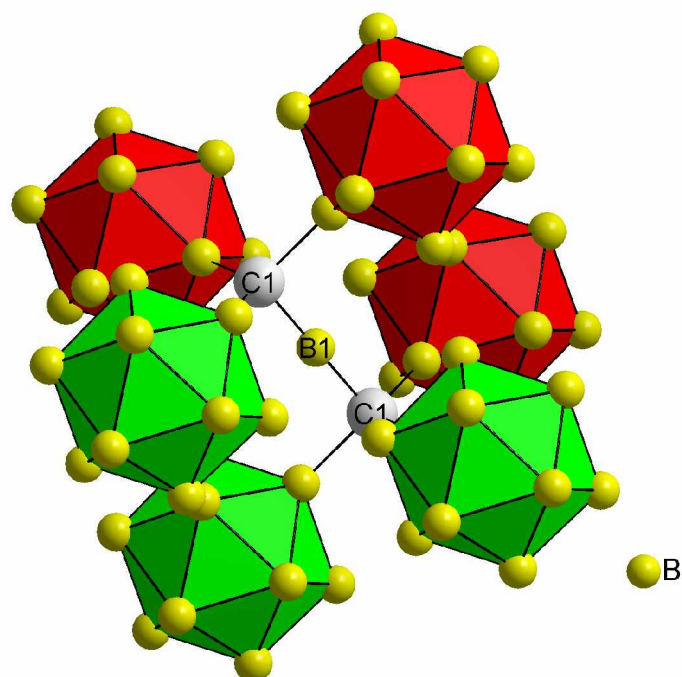


Abbildung 3.7.4.9:

Ausschnitt aus Abbildung 3.7.4.8: Die [C-B-C]-Einheiten befinden sich in den Oktaederlücken zwischen nicht-deckungsgleich gestapelten Ikosaederschichten. Das B1-Atom ist im Zentrum der Oktaederlücke positioniert.

Innerhalb einer Ikosaederschicht ist jedes Ikosaeder von vier Ikosaedern rechteckig umgeben. Mit diesen Ikosaedern wird jeweils eine kovalente exohedrale 2e2c B-B-Bindung ausgebildet. Wie oben bereits erwähnt wurde, ist jedes Ikosaeder außerdem mit einem weiteren Ikosaeder über Kanten verknüpft, welches Teil dieser benachbarten Ikosaederschicht ist, mit der die hexagonal primitiv gepackte Ikosaederdoppelschicht ausgebildet wird. Ferner bildet jedes Ikosaeder noch eine kovalente exohedrale 2e2c B-B-Bindung mit einem Ikosaeder aus, der Teil der anderen benachbarten Ikosaederschicht ist. Außerdem tätigt jedes Ikosaeder fünf kovalente exohedrale 2e2c B-C-Bindungen, zwei mit zwei C2-Atomen aus unterschiedlichen C₂-Einheiten und drei mit drei C1-Atomen aus unterschiedlichen [C-B-C]-Einheiten. Insgesamt bildet jedes B₁₂-Ikosaeder somit zwölf exohedrale Bindungen aus.

Die exohedralen B-B-Abstände des Ikosaeders (Durchschnitt: 1,795 Å) sind im Mittel etwas kürzer als die Bindungen innerhalb des Ikosaeders (Durchschnitt: 1,816 Å). Diese Verhältnisse sind repräsentativ für borreiche Boride [29]. Insgesamt liegen die B-B-Abstände in einem Bereich, wie er beispielsweise auch in MgB₂C₂ [44], MgB₂ [35], MgB₄ [36] und in den in dieser Arbeit vorgestellten Magnesiumboriden und -boridcarbiden gefunden wird. Entsprechendes gilt auch für die exohedralen B-C-Abstände.

In B₅₀Mg₃C₈ liegen „Mg-Stäbe“ vor. Sie besitzen die Sequenz Mg1-Mg2-Mg1 und sind in Zick-Zack-Ketten orientiert, die sich parallel zur b-Achse erstrecken (Abbildung 3.7.4.5). Wie bereits in Kapitel 3.7.2 diskutiert wurde, ist die Mg2-Lage jedoch ein Artefakt der anisotropen Elektronendichteverteilung der benachbarten Mg1-Lage. Innerhalb eines Mg-Stabes liegt der Mg1-Mg1-Abstand bei 1,14(8) Å, so dass maximal nur eine Mg-Position des Mg-Stabs besetzt sein kann (Mg²⁺-Ionenradius = 0,72 Å [62]). Zwischen zwei benachbarten Stäben liegt der kürzeste Mg1-Mg1-Abstand bei 1,95(6) Å. Dieser ist wesentlich kürzer als der kürzeste bisher in Magnesiumboriden und -boridcarbiden beobachtete Mg-Mg-Abstand von 2,611(3) Å (MgB₁₇ (Kapitel 3.3)), so dass wohl auch hier eine Simultanbesetzung dieser beiden Mg1-Lagen auszuschließen ist. Der nächst größere Mg1-Mg1-Abstand von 2,93(1) Å ist unauffällig. In Abbildung 3.7.4.10 ist das Abstandsmuster benachbarter Mg1-Positionen schematisiert. Da in B₅₀Mg₃C₈ bezüglich der Mg-Atome eine modulierte Struktur vorliegt, werden die Mg1-Positionen offensichtlich statistisch besetzt.

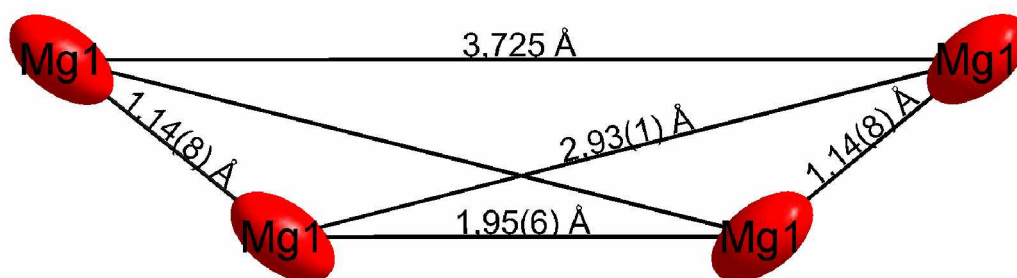


Abbildung 3.7.4.10:
Schematische Darstellung des Abstandsmusters benachbarter Mg1-Positionen in $B_{50}Mg_3C_8$.

Wie oben bereits beschrieben wurde, ist Mg1 von vier Ikosaedern umgeben. Dabei wird es von zwei Ikosaedern jeweils mit einer Dreiecksfläche und von zwei Ikosaedern jeweils mit einer Kante koordiniert (Abbildung 3.7.4.11). Außerdem ist Mg1 noch von den zwei C-Atomen einer C_2 -Einheit umgeben (Abbildung 3.7.4.11). Die Mg-B- und Mg-C-Abstände sind unauffällig und liegen in Bereichen, wie sie beispielsweise auch in MgB_2C_2 [44] und in den in dieser Arbeit vorgestellten Magnesiumboridcarbiden gefunden werden.

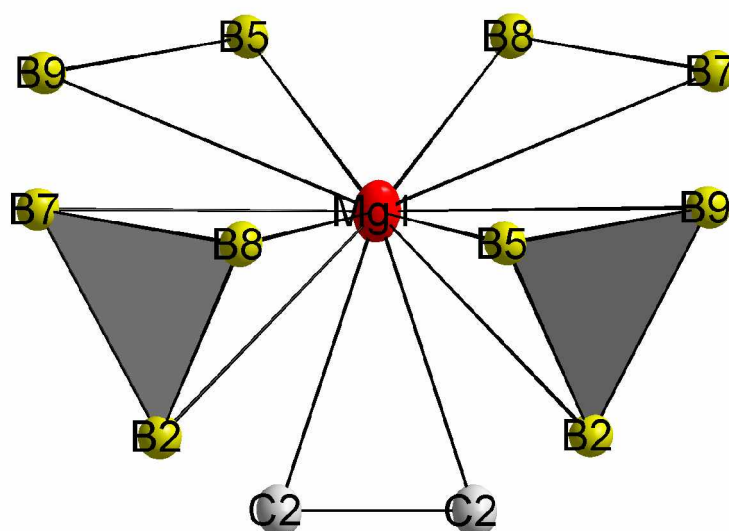


Abbildung 3.7.4.11:
B- und C-Koordinationssphäre von Mg1.

Nach Gleichung 3.4.4.2 (Kapitel 3.4.4) lassen sich die Mg-B-Bindungsordnungen in $B_{50}Mg_3C_8$ aus dem Einfachbindungsabstand und den tatsächlichen Abständen zwischen Magnesium und Bor errechnen. In Kapitel 3.4.4 wird erläutert, dass so bestimmte Mg-B-Bindungsordnungen keine absoluten Bindungsordnungen darstellen. Dennoch lassen sich die Bindungsordnungen relativ miteinander vergleichen, wenn den Berechnungen ein konstanter virtueller Einfachbindungsabstand R_{ij} von $2,0 \text{ \AA}$ zugrunde gelegt wird (Kapitel 3.4.4). Wie der relative Vergleich zeigt, besetzt Magnesium innerhalb seines Hohlraums eine Position, die jeweils sehr ähnliche elektronische Wechselwirkungen mit den vier koordinierenden Ikosaedern zulässt (die summierte Mg1-B-Bindungsordnung für die B5-B9-Kante beträgt 0,66 / die summierte Mg1-B-Bindungsordnung für die B7-B8-Kante beträgt 0,63 / die summierte Mg1-B-Bindungsordnung für die Fläche B2-B7-B8 beträgt 0,70 / die summierte Mg1-B-Bindungsordnung für die Fläche B2-B5-B9 beträgt 0,75).

Nach den Regeln von Longuet-Higgins und Roberts [22] benötigt jedes B_{12} -Ikosaeder zur optimalen elektronischen Stabilisierung zwei zusätzliche Elektronen. Wird $B_{50}Mg_3C_8$ als $(B_{12})_4(CBC)_2(C_2)_2Mg_3$ formuliert, so ist offensichtlich, dass Magnesium pro Formeleinheit maximal sechs Elektronen liefern kann, die vier B_{12} -Ikosaeder aber insgesamt acht Elektronen benötigen. Danach wäre zu erwarten, dass den Ikosaedern außer von den Mg-Atomen auch von den C_2 -Einheiten oder den [C-B-C]-Gruppen Elektronen zur Verfügung gestellt werden. Zur Klärung der elektronischen Verhältnisse in $B_{50}Mg_3C_8$ werden im Folgenden die B-B- und B-C-Bindungsordnungen der C_2 - und [C-B-C]-Einheiten auf Basis von Gleichung 3.4.4.2 (Kapitel 3.4.4) berechnet:

Wird der Gleichung 3.4.4.2 ein C-C-Einfachbindungsabstand von $1,54 \text{ \AA}$ [47] zugrunde gelegt, so ergibt sich für die Bindung zwischen den beiden C-Atomen der C_2 -Einheit eine Bindungsordnung von 1,7. Außerdem ist jedes C-Atom der C_2 -Einheit noch mit zwei B-Atomen verbunden. Die beiden C-B-Abstände betragen jeweils $1,607(2) \text{ \AA}$. Diese Abstände liegen in sehr guter Näherung im Bereich des B-C-Einfachbindungsabstandes von $1,61 \text{ \AA}$ [47]. Insgesamt ergibt sich damit für jedes C-Atom der C_2 -Einheit eine Gesamtbindungsordnung von etwa 3,7. Unter Berücksichtigung der vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs bedeutet dies wiederum, dass die C-Atome der C_2 -Einheiten pro Formeleinheit etwa 1,2 Elektronen ($4 \times 0,3 = 1,2$) an die B_{12} -Ikosaeder abgeben können. Jedes C-Atom der [C-B-C]-Gruppe ist mit vier B-Atomen verbunden. Nach Gleichung 3.4.4.2 ergibt sich für die drei C-B-Bindungen ($1,620(3) \text{ \AA}$, $1,624(2) \text{ \AA}$ (zweifach)) außerhalb der [C-B-C]-Einheit jeweils eine Bindungsordnung von etwa 1,0. Die C-B-Bindung ($1,455(2) \text{ \AA}$) innerhalb der

[C-B-C]-Einheit besitzt hingegen eine Bindungsordnung von 1,6. Unter Berücksichtigung der vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs und der drei Valenzelektronen des Bors ergibt sich für jede [C-B-C]-Einheit somit ein Defizit von etwa 1,4 Elektronen. Pro Formeleinheit tragen die [C-B-C]-Einheiten zu einem Elektronendefizit von etwa 2,8 bei.

Aus den einzelnen Rechenoperationen der obigen beiden Abschnitte ergibt sich damit pro Formeleinheit ($B_{50}Mg_3C_8$) insgesamt ein Defizit von etwa 3,6 Elektronen ($8 - 6 - 1,2 + 2,8 = 3,6$). Eine andere, vom klassischen Pauling-Modell (Gleichung 3.4.4.2) unabhängige Betrachtungsweise entstände, wenn von einer einfach positiv geladenen [C-B-C]-Einheit ausgegangen wird. Dann wäre die Formeleinheit als $(B_{12}^{2-})_4(Mg^{2+})_3(CBC^+)_2(C_2)_2$ zu begreifen. Offensichtlich sollten also zur exakten Klärung der elektronischen Verhältnisse in $B_{50}Mg_3C_8$ Bandstrukturechnungen mit entsprechenden theoretischen Methoden durchgeführt werden.

In $B_{50}Mg_3C_8$ sind die kantenverknüpften Ikosaederpaare (Abbildung 3.7.4.3) in einer „kubisch dichtesten Packung“ angeordnet (Abbildung 3.7.4.1). Im klassischen Borcarbid ($B_{13}C_2$) [105, 106] liegt eine kubisch dichteste Packung von Ikosaedern vor. Im Borcarbid sind außerdem alle Oktaederlücken durch lineare [C-B-C]-Einheiten besetzt, C_2 -Einheiten gibt es nicht. Wären in $B_{50}Mg_3C_8$ die C_2 -Einheiten durch lineare [C-B-C]-Gruppen substituiert, so würde sich vermutlich auch hier eine kubisch dichteste Ikosaederpackung ergeben, da die [C-B-C]-Gruppen die jeweils paarweise hexagonal primitiv gepackten Ikosaederschichten gegeneinander verschieben würden. Analog zu $B_{13}C_2$ würden die [C-B-C]-Gruppen dann alle Oktaederlücken in der kubisch dichtesten Ikosaederpackung besetzen. Die unterschiedlichen Strukturen der Bor-Kohlenstoff-Netzwerke von $B_{50}Mg_3C_8$ und $B_{13}C_2$ lassen sich somit mit dem Einbau von Magnesium in $B_{50}Mg_3C_8$ und damit mit einer veränderten elektronischen Situation erklären.

3.8 Kritische Spannungen von $B_{48}Al_3C_2$ und c-BN

3.8.1 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die kritischen Einkristall-Spannungen (Bruchfestigkeiten) von dem borreichen Borid $B_{48}Al_3C_2$ und c-BN bei statischer uniaxialer Krafteinwirkung bestimmt. Die kritische Spannung ist hierbei eine Funktion der Kristallform, der Kristallstruktur und der kristallographischen Orientierung bezüglich der Normalkomponente der äußeren Kraft (Kapitel 3.8.2). Werden die Kristalle nicht kristallographisch orientiert gebrochen, ergibt sich somit zwangsläufig eine Verteilung der kritischen Spannung um einen Mittelwert. Ziel war es nun, die Mittelwerte der kritischen Spannungen von c-BN und $B_{48}Al_3C_2$ sinnvoll in Relation zueinander zu setzen bzw. als Funktion der entsprechenden Kristallstruktur zu begreifen. Dazu musste der Einfluss der Kristallform auf die kritische Spannung normiert werden.

3.8.2 Theoretische Grundlagen

Die Kristallstrukturen von $B_{48}Al_3C_2$ [87] und c-BN [107] sind durch starke kovalente Bindungen geprägt. Da kovalente Bindungen keine energieabsorbierenden Mechanismen besitzen, sind $B_{48}Al_3C_2$ und c-BN spröde, also nicht plastisch verformbare Materialien. Charakteristisch für ein sprödes Material ist somit, dass sich an den Bereich der elastischen Verformung direkt das Werkstoffversagen durch Sprödbbruch anschließt. Innerhalb des Elastizitätsbereichs gilt das Hooke'sche Gesetz (Gleichung 3.8.2.1) [108]). Nach dem Hooke'schen Gesetz ist die elastische Dehnung eines Materials proportional zur Spannung, die auf das Material wirkt. Die Proportionalitätskonstante ist der Elastizitätsmodul des Materials.

Gleichung 3.8.2.1:

$$\sigma = E / \varepsilon$$

σ : Spannung [N/m^2]

E : Elastizitätsmodul [N/m^2]

ε : Dehnung

Die (theoretische) kritische Spannung bei der ein fehlerfreier, nicht plastisch verformbarer Einkristall bei statischer uniaxialer Krafteinwirkung bricht kann über die Orowan-Gleichung (Gleichung 3.8.2.2 [109]) berechnet werden. Die realen kritischen Spannungen liegen aufgrund von Kristalldefekten, speziell von Versetzungen [110, 111] allerdings immer unter den theoretischen kritischen Spannungen.

Gleichung 3.8.2.2:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{\gamma \cdot E}{a}}$$

σ_c : theoretische kritische Spannung $[N/m^2]$ eines fehlerfreien Einkristalls

γ : Oberflächenenergie $[N/m]$

E: theoretische Elastizitätskonstante (E-Modul) $[N/m^2]$

a: Atomabstand im Gleichgewichtszustand $[m]$

Nach Gleichung 3.8.2.2 ist die kritische Spannung eines Einkristalls eine Funktion seines E-Moduls. Der E-Modul eines Einkristalls besitzt wiederum eine vom Kristallhabitus abhängige Komponente und ist außerdem eine Variable der kristallographischen Fläche, auf die eine uniaxiale äußere Kraft wirkt. Die vom Kristallhabitus abhängige Komponente ist dann isotrop, wenn der Einkristall eine Kubusform besitzt [112]. Die Anisotropie des E-Moduls bzgl. der kristallographischen Fläche hat folgenden Ursprung: Der Wert des Elastizitätsmoduls einer kovalenten Bindung ist eine Variable der Bindungsenergie der kovalenten Bindung [113]. Die Bindungsenergie einer kovalenten Bindungen ist wiederum eine Funktion der Kraftkonstante der Bindungsdehnung bzw. -stauchung und der Kraftkonstante der Bindungsbiegung [113]. Da die unterschiedlichen Kraftkonstanten in der Regel unterschiedliche Werte besitzen, ist der Wert des Elastizitätsmoduls davon abhängig, ob eine Bindungsdehnung bzw. -stauchung oder eine Bindungsbiegung erfolgt, er ist also eine Variable der kristallographischen Orientierung des Einkristalls bei statischer uniaxialer Belastung. Eine Ausnahme diesbezüglich liegt beispielsweise im Spezialfall eines kubusförmigen Einkristalls mit kubischer Metrik vor. Hier ist der Elastizitätsmodul

unabhängig davon, ob die statische uniaxiale Kraft auf die (100)-, (010)- oder (001)-Fläche wirkt [114]. Generell ist der Elastizitätsmodul eines Einkristalls umso größer, je kürzer die Bindungsabstände sind [115] und je geringer der Unterschied der Elektronegativitäten der Bindungspartner ist [115].

Nach obigen Überlegungen besitzt jeder Einkristall eine mittlere kritische Spannung. Diese ist das arithmetische Mittel aus den kritischen Spannungen der einzelnen kristallographischen Flächen. Die mittlere kritische Spannung eines Einkristalls ist dann unabhängig vom Kristallhabitus (bzw. auf den Kristallhabitus normiert), wenn er eine Kubusform aufweist. Da die mittlere kritische Spannung den Einkristall „umfassend“, unter Einbezug aller kristallographischen Flächen beschreibt, wurden im Rahmen der Arbeit nicht die individuellen, sondern die mittleren kritischen Spannungen von c-BN- und $B_{48}Al_3C_2$ -Einkristallen miteinander verglichen. Ein sinnvoller, vom Kristallhabitus unabhängiger Vergleich der mittleren kritischen Spannungen *verschiedener* Einkristalle setzt aber nicht nur voraus, dass die Kristalle kubusförmig sind, die Einkristallkuben müssen auch gleich groß sein. Dies wird verständlich, wenn berücksichtigt wird, dass die kritische Spannung auch eine Variable der Oberflächenenergie ist (Gleichung 3.8.2.2). Die Oberflächenenergien von gleichen kristallographischen Flächen, also von Flächen mit gleicher spezifischer Oberflächenenergie, sind nur dann konstant, wenn die Flächen gleich groß sind.

3.8.3 Methode zur Bestimmung der kritischen Spannungen

Der vom Kristallhabitus unabhängige Vergleich der mittleren kritischen Spannungen von $B_{48}Al_3C_2$ und c-BN erfordert kubusförmige Einkristalle gleicher Größe (Kapitel 3.8.2). Im Folgenden wird diskutiert, wie die entsprechende Einkristallformsortierung erfolgte und nach welcher Methode die mittleren kritischen Spannungen bestimmt wurden.

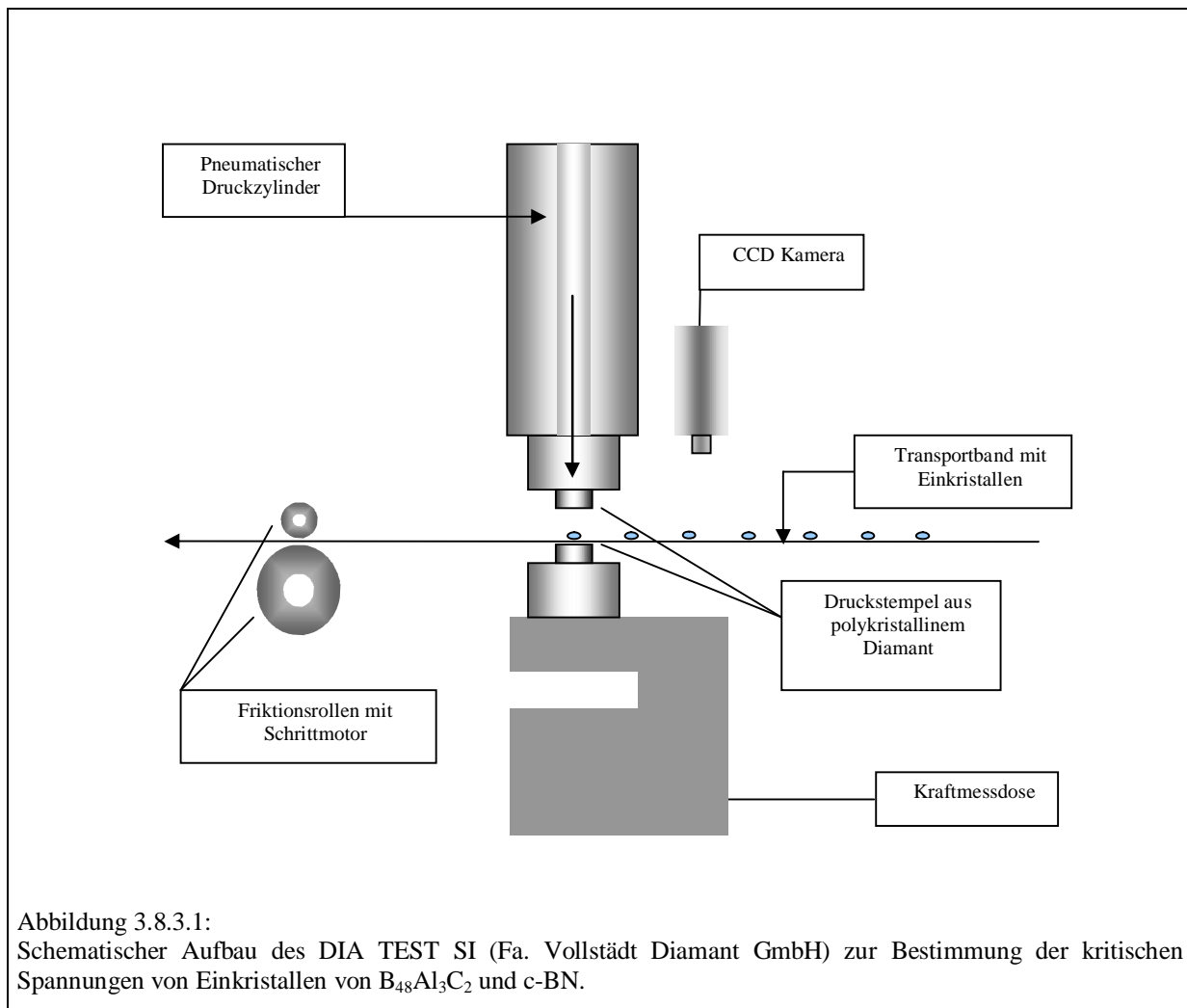
Zunächst wurden die Kristalle jeweils nach dem FEPA-Standard 42-D-1984 [101] (FEPA \equiv FEDERATION EUROPEENNE DES FABRICANTS DE PRODUITS ABRASIFS) über einen Siebturm gesiebt. Der Siebturm bestand aus fünf Sieben, die entsprechend den Richtlinien zur Absiebung der FEPA Körnung F36 zusammengestellt wurden [101]. Die FEPA Körnung F36 umfasst Korngrößen, deren minimale Durchmesser zwischen 355 μm und 850 μm liegen (Kristalle, die auf den Sieben 2, 3, 4 und 5 des Siebturms zu liegen kommen). Zur weiteren Verwendung kamen jedoch nur Kristalle, deren minimale Durchmesser zwischen 425 μm und 850 μm (Sieb 2, 3 und 4 des Siebturms)

lagen. Die FEPA-Siebung hat somit die Kristallform bzgl. des minimalen Durchmessers „normiert“.

Die nach FEPA gesiebten Kristalle wurden anschließend nach blockiger und spitzer Form getrennt. Dies geschah mit Hilfe eines Kornformsortierers der Fa. Vollstädt Diamant GmbH. Der Kornformsortierer besteht aus einem geneigten oszillierenden Tablett, auf das die Kristalle aufgebracht wurden. Aufgrund ihres Habitus wiesen die Kristalle auf dem Tablett ein unterschiedliches Bewegungsverhalten auf, so dass sie entsprechend fraktioniert werden konnten. Insgesamt besitzt der Kornformsortierer zwölf Fraktionskammern. Zur weiteren Verwendung kamen Kristalle aus diesen drei Fraktionskammern, in denen generell die blockigsten Partikel zu liegen kommen (unteres Ende des geneigten oszillierenden Tablets).

Die kritische Spannung jedes individuellen Kristalls wurde nun mit Hilfe des DIA Test SI der Fa. Vollstädt Diamant GmbH (Abbildung 3.8.3.1) wie folgt bestimmt: Die Kristalle wurden auf einem Klebestreifen über eine gelochte Rinne, die einen definierten Abstand der Partikel sicherstellt, fixiert. Der Klebestreifen wurde in eine Vorschubeinrichtung der Maschine eingeführt. Eine CCD-Kamera erfasste im ersten Schritt Größe und Form jedes einzelnen Kristalls. Im zweiten Schritt wurde der Kristall einer statischen uniaxialen Kraft ausgesetzt. Die mechanische Bruchfestigkeitsprüfung erfolgte zwischen zwei polykristallinen Diamantstempeln. Die statische uniaxiale Druckaufbringung geschah über einen Pneumatikzylinder, dabei erfasste eine Kraftmessdose die erforderliche Bruchkraft für den Einkristall.

Die mitgelieferte Software des DIA Test SI dokumentierte für jeden individuellen Kristall den minimalen und maximalen Kristalldurchmesser (d_{min} , d_{max}), die Kristallfläche, auf die die äußere Kraft gewirkt hat sowie die Bruchkraft, deren Einheit Newton ist. Zur statistischen Absicherung wurden jeweils so viele Kristalle gemessen, bis die Standardabweichung aller gemessenen Werte bei kleiner 5 % lag. Im Anschluss daran erfolgte eine virtuelle Sortierung der Kristalle nach d_{min} und d_{max} (Auflösung: 1 μm) mit Hilfe von Microsoft Excel. Dabei wurden solche Kristalle selektiert, deren d_{min} und d_{max} -Werte zwischen 425 μm und 650 μm lagen. Im letzten Schritt wurde dann die mittlere kritische Spannung der entsprechenden Kristallfraktion aus dem arithmetischen Mittel der individuellen kritischen Spannungen errechnet.



Über die Kornformsortierung nach FEPA-Standard, den Kornformsortierer und die virtuelle Siebung lässt sich somit in Näherung eine kubusförmige Kristallfraktion generieren, mit näherungsweise gleich großen Einkristallkuben. Um entsprechende Messartefakte zu verkleinern, wäre eine virtuelle Siebung der Einkristalle nach $d_{min} = d_{max}$ sinnvoll gewesen. Darauf wurde jedoch verzichtet, da nicht genügend Einkristalle von $B_{48}Al_3C_2$ und c-BN entsprechender Größe zur Verfügung standen, um eine ausreichende statistische Absicherung des Werts der mittleren kritischen Spannung zu gewährleisten. Ferner ist von prinzipiellem Nachteil, dass das DIA Test Si die Partikelselektion nur nach zweidimensionaler und nicht nach dreidimensionaler Kristallform zulässt. Dadurch wird eine noch bessere Annäherung an die Kubusform verhindert. Um diesbezüglich auftretende Messartefakte zu verkleinern, ist die der DIA Test Si Analyse vorgezogene Kornformsortierung nach spitzen und blockigen Einkristallfraktionen sehr wichtig. Ein weiterer Nachteil des DIA Test Si besteht darin, dass dessen Bildanalyse (CCD-Kamera) keine Information über die Topologie der Fläche liefert,

auf die die statische uniaxiale Kraft gewirkt hat. Dadurch bleibt letztlich unklar, wie groß die Fläche wirklich ist, die in Kontakt mit dem polykristallinen Diamantdruckstempel gebracht wird. Entsprechend bleibt die mit Hilfe des DIA Test Si bestimmte kritische Spannung auch dann eine Variable der Oberflächenenergie der Kontaktfläche bzw. des Einkristallhabitus (Gleichung 3.8.2.2), wenn die Einkristalle eine „Kubusform gleicher Größe“ besitzen. Um entsprechende Messartefakte zu verkleinern, erfasst die Software nicht das erste, sondern das stärkste Bruchereignis. Dadurch wird der Einfluss von Oberflächeneffekten reduziert, es werden also weitestgehend nur solche Bruchereignisse berücksichtigt, die zu einem „Volumenbruch“ des Kristalls führen.

3.8.4 Ergebnisse

In der Abbildung 3.8.4.1 ist beispielhaft jeweils einer der c-BN- und $B_{48}Al_3C_2$ -Einkristalle dargestellt, an denen die Bruchfestigkeitsuntersuchungen durchgeführt wurden. Während die c-BN-Einkristalle kommerziell bezogen wurden (Type ABN605, 30/40 US mesh; Fa. element six), erfolgte die Synthese von $B_{48}Al_3C_2$ im Rahmen dieser Arbeit. Einkristalle von $B_{48}Al_3C_2$ wurden in einer Mischung aus Aluminium, Bor und Kohlenstoff im molaren Verhältnis 700 : 75 : 3 synthetisiert. Die Ausgangssubstanzen wurden zunächst vermischt und gepresst. Der Pressling (10 g) wurde dann in einen Korundtiegel überführt. Anschließend wurde der Tiegel in einem Schutzrohr mit 100 K/h auf 1400 °C erhitzt, bei 1400 °C 20 Stunden belassen, dann mit 10 K/h auf 600 °C und schließlich mit 100 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Entfernung von überschüssigem Aluminium wurde der Schmelzregulus in konz. Salzsäure aufgelöst. Als Produkte wurden Einkristalle von $B_{48}Al_3C_2$ und Pulver erhalten (geschätzte Anteile: 95 Vol% $B_{48}Al_3C_2$, 5 Vol% Pulver). Die Identifikation von $B_{48}Al_3C_2$ erfolgte mittels Pulverdiffraktometrie. Um eine ausreichend große Anzahl an $B_{48}Al_3C_2$ -Einkristallen zu erhalten, wurde die oben beschriebene Synthese mehrfach wiederholt. Wie bereits in Kapitel 3.8.3 erwähnt wurde, wurden die Bruchfestigkeitsuntersuchungen an solchen c-BN- und $B_{48}Al_3C_2$ -Einkristallen durchgeführt, deren minimale und maximale Durchmesser zwischen 425 µm und 650 µm lagen. In den Abbildungen 3.8.4.2 und 3.8.4.3 sind die entsprechenden Verteilungen der Einkristalldurchmesser visualisiert.

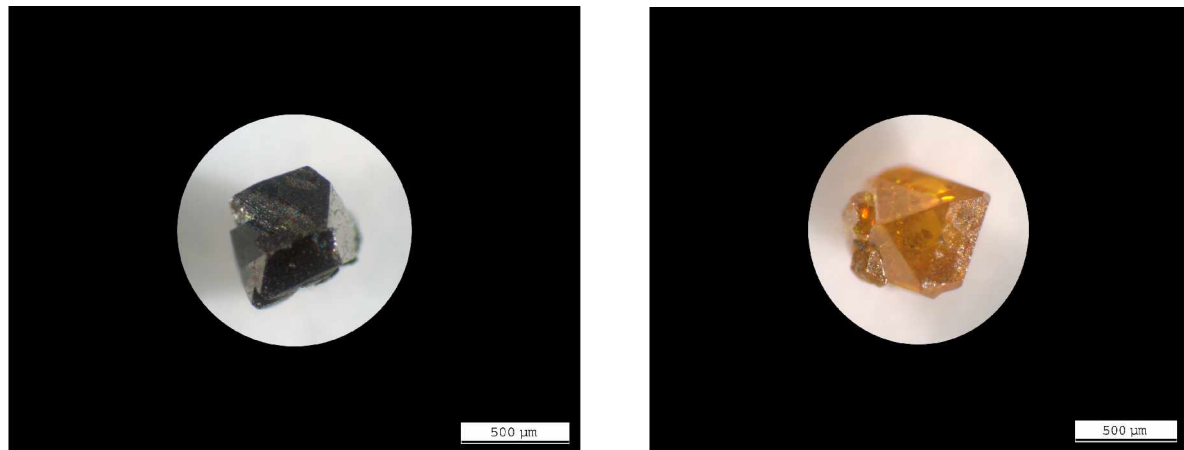


Abbildung 3.8.4.1:

Beispielhafte Darstellung jeweils eines der c-BN- und $B_{48}Al_3C_2$ -Einkristalle, an denen Bruchfestigkeitsuntersuchungen durchgeführt wurden (linkes Bild: c-BN, rechtes Bild: $B_{48}Al_3C_2$).

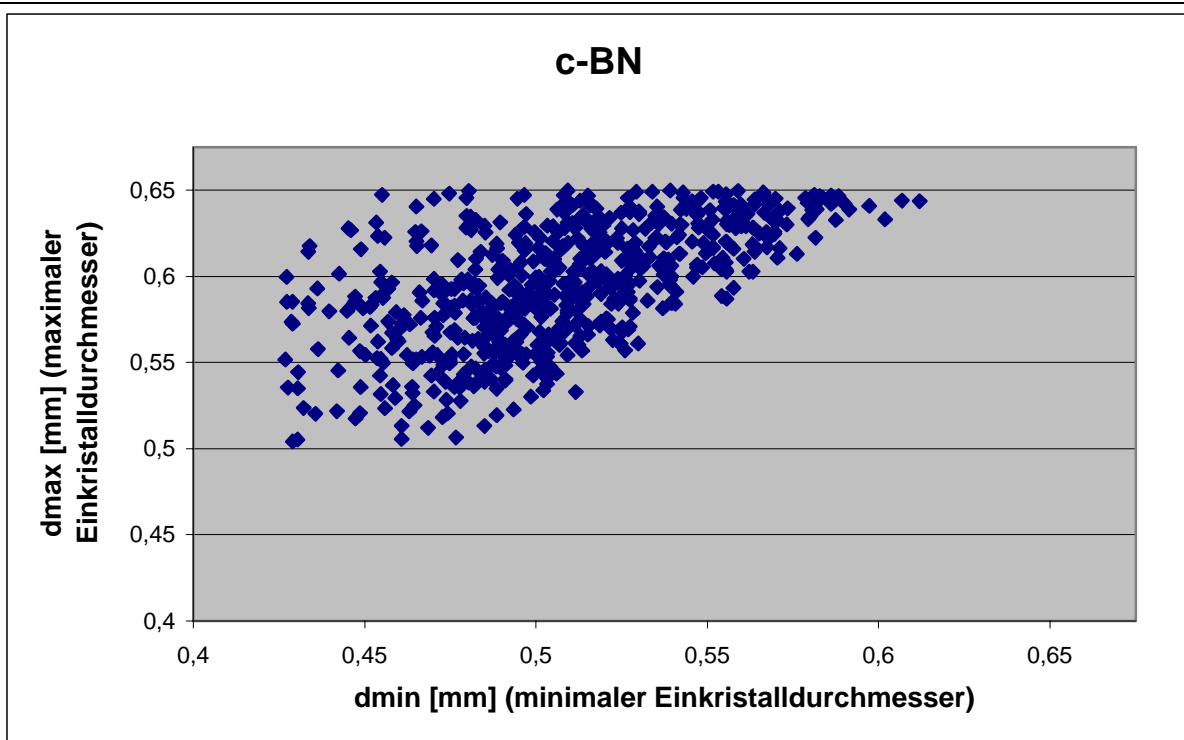


Abbildung 3.8.4.2:

Die Bestimmung der mittleren kritischen Spannung von c-BN erfolgte an Einkristallen, deren minimale und maximale Durchmesser (d_{min} , d_{max}) im Bereich zwischen $425\ \mu m$ und $650\ \mu m$ lagen. Insgesamt wurden 642 Partikel geprüft.

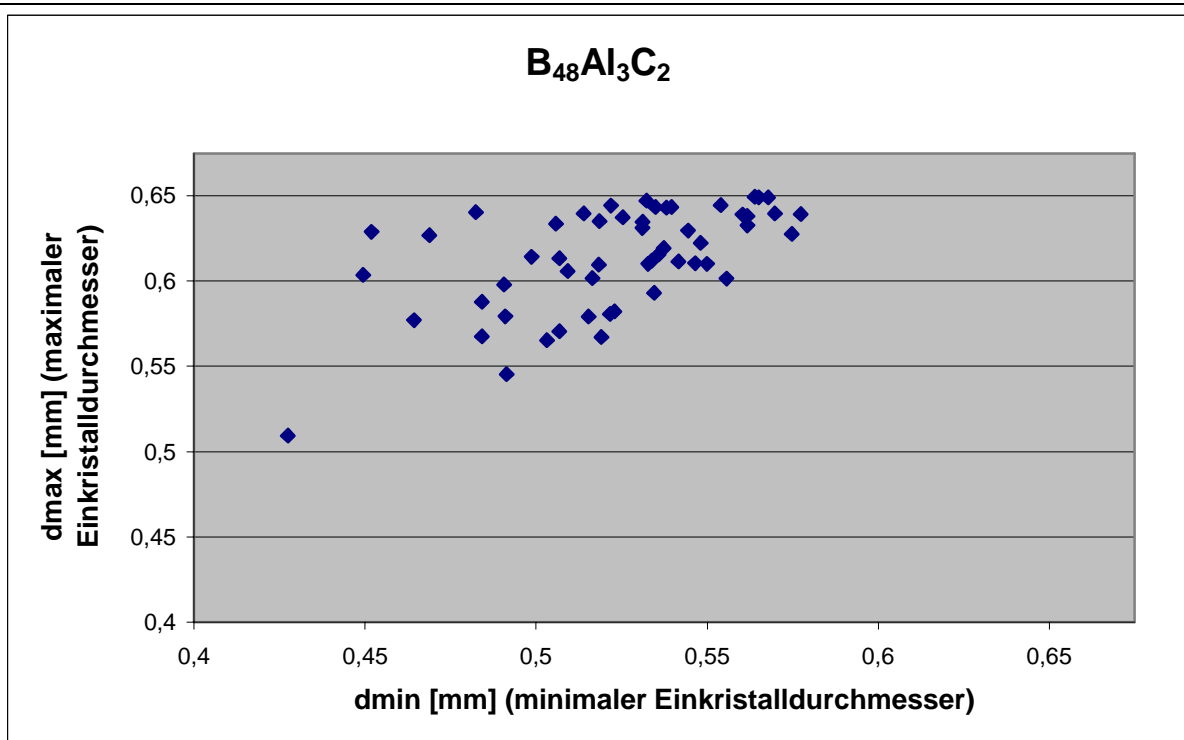


Abbildung 3.8.4.3:

Die Bestimmung der mittleren kritischen Spannung von $B_{48}Al_3C_2$ erfolgte an Einkristallen, deren minimale und maximale Durchmesser (d_{min} , d_{max}) im Bereich zwischen $425\ \mu m$ und $650\ \mu m$ lagen. Insgesamt wurden 54 Partikel geprüft.

In Tabelle 3.8.4.1 sind einige Angaben zu den mittleren kritischen Spannungen von $B_{48}Al_3C_2$ und c-BN aufgeführt. Es wird ersichtlich, dass der Mittelwert der kritischen Spannung von c-BN um den Faktor 1,88 höher ist als der von $B_{48}Al_3C_2$ (unter Berücksichtigung der Varianz der Mittelwerte der kritischen Spannungen schwankt dieser Faktor zwischen 1,63 und 2,18).

Tabelle 3.8.4.1: Angaben zu den mittleren kritischen Spannungen von c-BN und $B_{48}Al_3C_2$:

	c-BN	$B_{48}Al_3C_2$
Anzahl der gemessenen Einkristalle	642	54
Min. und max. Einkristalldurchmesser (d_{min} , d_{max})	$425\ \mu m - 650\ \mu m$	
Mittelwert der kritischen Spannung	$607,0\ N/mm^2$	$323,5\ N/mm^2$
Varianz des Mittelwerts der kritischen Spannung (bei einer statistischen Sicherheit von $P = 95,4\ \%$)	$\pm 25,6\ N/mm^2$	$\pm 33,2\ N/mm^2$
Mittelwert aus d_{max}/d_{min}	1,18	1,18

Die über die DIA Test SI - Methode ermittelte mittlere kritische Spannung von $B_{48}Al_3C_2$ beträgt $323,5 \text{ N/mm}^2$. Wie oben diskutiert wurde, bezieht sich dieser Wert auf eine Kristallfraktion mit $d_{\min} = d_{\max} = 425 \text{ } \mu\text{m} - 650 \text{ } \mu\text{m}$. Die entsprechende mittlere Bruchkraft beträgt $78,0 \text{ N}$. Mit Hilfe des DIA Test SI lassen sich selbstverständlich auch die mittleren Bruchkräfte von Kristallfraktionen mit anderen d_{\min} - und d_{\max} -Werten bestimmen. Bislang wurden nur von Dub [116] Bruchkraftuntersuchungen an $B_{48}Al_3C_2$ -Einkristallen durchgeführt, wobei das Verfahren zur Bestimmung der Bruchkräfte nicht präzisiert wurde. In Tabelle 3.8.4.2 sind einige, von Dub erhaltene Bruchkräfte den entsprechenden DIA Test SI - Werten gegenübergestellt (d_{\max} wurde hier nicht spezifiziert). Es fällt auf, dass die über DIA Test SI erhaltenen Bruchkräfte etwas höher als die entsprechenden Werte von Dub sind. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass Dub keine Kornformsortierung nach blockigen Partikeln durchgeführt hat, also die mittlere Bruchkraft des gesamten Kornformspektrums bestimmt hat (im Rahmen dieser Arbeit wurde hingegen nur die mittlere Bruchkraft einer blockigen $B_{48}Al_3C_2$ -Fraktion bestimmt (Kapitel 3.8.3)). Generell liegen die Bruchkräfte von spitzen Partikeln unter denen von blockigen Partikeln.

Tabelle 3.8.4.2: Vergleich der von Dub [116] und mittels DIA Test SI ermittelten mittleren Bruchkräfte von $B_{48}Al_3C_2$ -Einkristallen entsprechender Kornform:

	$d_{\min} [\mu\text{m}]$ von $B_{48}Al_3C_2$	$d_{\max} [\mu\text{m}]$ von $B_{48}Al_3C_2$	Bruchkraft [N]
Methode nach Dub	400 - 500	nicht spezifiziert	63,0
DIA Test SI - Methode	400 - 500	nicht spezifiziert	69,0
Methode nach Dub	500 - 630	nicht spezifiziert	66,1
DIA Test SI - Methode	500 - 630	nicht spezifiziert	98,2
Methode nach Dub	630 - 800	nicht spezifiziert	103,4
DIA Test SI - Methode	630 - 800	nicht spezifiziert	114,5

Nach Gleichung 3.8.2.2 steht die theoretische kritische Spannung eines nicht plastisch verformbaren Einkristalls in linearer Beziehung zu seinem theoretischen E-Modul. Wie bereits erwähnt wurde (Kapitel 3.8.2), liegen die realen kritischen Spannungen und somit auch die realen E-Module aufgrund von Kristalldefekten immer unter den theoretischen Werten. Dies ändert aber nichts daran, dass das Verhältnis von theoretischer kritischer Spannung zu theoretischem E-Modul gleich dem Verhältnis von realer kritischer Spannung zu realem E-Modul sein muss. Das Verhältnis der mittleren realen kritischen Spannungen von c-BN und $B_{48}Al_3C_2$ sollte also gleich dem Verhältnis der entsprechenden mittleren realen E-Module sein. Dies setzt natürlich voraus, dass die experimentelle Bestimmung der realen mittleren kritischen Spannungen und der realen mittleren E-Module unter „Einbezug“ aller Kristalldefekte erfolgt. Im Fall der Ermittlung der realen mittleren kritischen Spannungen mit Hilfe des DIA Test Si ist diese Voraussetzung erfüllt, da der Kristall als komplettes Individuum gebrochen wird. Die realen mittleren E-Module lassen sich experimentell basierend auf der Norm EN ISO 14577-1 bestimmen. Dabei werden die E-Module aus den Vickers-Härten errechnet. Das Anwendungsspektrum der Norm umfasst eine Vickers-Prüflast von 2 N bis 30000 N. Der zur Ermittlung der realen E-Module geforderte „Einbezug“ aller Kristalldefekte kann hierbei besonders gut erreicht werden, wenn die Vickers-Prüflast hoch ist. Ansatz für eine weiterführende differenzierte Beurteilung der mit Hilfe des DIA Test Si bestimmten mittleren kritischen Spannungen von c-BN und $B_{48}Al_3C_2$ ist somit die Ermittlung des Verhältnisses ihrer E-Module nach EN ISO 14577-1.

Im Bereich der Schleifmittelindustrie werden als Hartstoffe im Wesentlichen Diamant, c-BN, $\alpha-Al_2O_3$ und SiC eingesetzt. In der Schleifmittelindustrie wird allgemein akzeptiert, dass die kritische Spannung (Bruchfestigkeit) eines Hartstoffpartikels ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung seiner Qualität ist. Für Diamant und c-BN ist die Beurteilung der entsprechenden kritischen Spannungen mit Hilfe des Dia Test Si bereits etabliert [22]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals geprüft, inwieweit sich die Dia Test Si - Methode auch zur reproduzierbaren Analyse der kritischen Spannungen von $\alpha-Al_2O_3$ -Partikeln eignet. Dazu wurden bei der Fa. DRONCO AG in Wunsiedel umfangreiche Tests durchgeführt [117], die hier nur qualitativ erörtert werden sollen. Generell erfolgte die Versuchsdurchführung in der Art und Weise, wie sie in Kapitel 3.8.3 beschrieben ist. Es wurden also die kritischen Spannungen solcher $\alpha-Al_2O_3$ -Partikel bestimmt, die einen näherungsweise kubusförmigen Habitus besaßen und außerdem gleich groß waren. Dabei hat sich erwiesen, dass die Varianz des Mittelwerts der kritischen Spannung entsprechender $\alpha-Al_2O_3$ -Qualitäten sehr klein ist.

Mittlerweile hat die Fa. Treibacher Schleifmittel AG, einer der führenden Hersteller von Schleifkorunden, dieses Verfahren zur Bestimmung von kritischen Spannungen adaptiert.

4 Experimenteller Teil

4.1 Präparativer Teil

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen von Magnesiumboriden und -boridcarbiden sowie von $B_{48}Al_3C_2$ erfolgten aus den Elementen. Die Synthesen fanden nach dem Prinzip der Hilfsmetallbadtechnik in Aluminium- und Kupferschmelzen statt. Als Edukte wurden die in Tabelle 4.1.1 aufgeführten, kommerziell erhältlichen Pulver der Elemente verwendet.

Tabelle 4.1.1: Im Rahmen dieser Arbeit verwendete Edukte:

Edukt	Hersteller
B-powder, crystalline, ≈ 325 mesh, 99,7 % (für MgB_{12} , MgB_{17} , $B_{24}MgC_2$, $B_{50}Mg_3C_8$, $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch))	Alfa Aesar
B-powder, crystalline, < 40 micron, 99,8 % (für $B_{12}MgC_2$ (monoklin), $B_{48}Al_3C_2$)	Heraeus
Graphit-powder, < 100 micron, 99,9 %	Heraeus
Mg-powder, ≈ 325 mesh, 99,8 %	Riedel-de Haën
Cu-powder, > 250 mesh, p. A.	Merck
Al-powder, 40 - 325 mesh, 99,8 %	Alfa Aesar

Synthesen von Magnesiumboriden und -boridcarbiden

Die exakten Synthesebedingungen der Magnesiumboride und -boridcarbide sind in den jeweiligen Kapiteln aufgeführt. Bei allen Synthesen wurden die Edukte zunächst in einem Achat-Mörser innig verrieben und mit Hilfe einer hydraulischen Presse (Fa. Graseby-Specac) bei ca. 2 kN zu Tabletten verdichtet. Die Tabletten wurden dann in Tiegel aus hexagonalem Bornitrid (h-BN) überführt, welche über ein Schraubgewinde verschlossen wurden. Je nach Syntheseansatz waren die h-BN-Tiegel zwischen einem Viertel und zwei Drittel befüllt. Die h-BN-Tiegel wurden aus h-BN-Halbzeug (Fa. Henze BNP GmbH) hergestellt und hatten eine

Höhe von ca. 5,0 cm und einen Innendurchmesser von ca. 0,8 cm. Die befüllten h-BN-Tiegel befanden sich wiederum in verschlossenen Tantal-Ampullen (Fa. Plansee), mit einer Länge von ca. 8,0 cm und einem Innendurchmesser von ca. 1,0 cm. Die Ta-Ampullen wurden dann in Korund-Glühkästen (Fa. Haldenwanger GmbH & Co. KG) gelegt, die wiederum in einen Rohrofen (Fa. Thermal Technologies GmbH, Einsatzbereich bis 1800 °C) gebracht wurden. Anschließend wurden zwei mit Titan (Gettersubstanz) gefüllte Glühkästen vor und hinter dem Ansatz positioniert, die Anlage ca. 30 Minuten mit Schutzgas (gereinigtes Argon 5.0, Fa. Riessner) gespült und unter schwachem Schutzgasstrom auf Reaktionstemperatur gebracht. Zur Reinigung und Trocknung durchlief das Schutzgas vorher ein System von hintereinander geschalteten Türmen, die Blaugel, Kaliumhydroxid, Molsieb und Phosphorpentoxid enthielten, und wurde vor Erreichen des Reaktionsraums schließlich über einen auf 780 °C erhitzten Titanschwamm geleitet. Nach dem Abkühlen der Ta-Ampullen wurden diese mit einer kunstharzgebundenen Schleifscheibe aufgeschnitten, die Schmelzreguli aus dem h-BN-Tiegel entnommen und mit Säure behandelt (vgl. entsprechende Kapitel). Schließlich wurden die verbliebenen Rückstände über einen Büchnertrichter abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden unter dem Lichtmikroskop (Fa. Hund) aussortiert und für die röntgenographische Untersuchung mit wenig Schliff fett an einem Glasfaden fixiert.

Synthese von $B_{48}Al_3C_2$

Die exakte Synthesebedingung von $B_{48}Al_3C_2$ ist in Kapitel 3.8.4 aufgeführt. Auch bei dieser Synthese wurden die Edukte zunächst in einem Achat-Mörser innig verrieben und mit Hilfe einer hydraulischen Presse (Fa. Graseby-Specac) bei ca. 2 kN zu Tabletten verdichtet. Die Tabletten wurden dann in einen Korund-Tiegel (Type: Degussit® Al 23; Fa. Friatec) überführt. Im Folgenden wurde analog zur Synthese von Magnesiumboriden und -boridcarbiden vorgegangen (vgl. oben).

4.2 Untersuchungsmethoden

4.2.1 Einkristalldiffraktometrie

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten einkristallinen Magnesiumboride und -boridcarbide wurden an den 3-Kreis-Diffraktometern IPDS I und IPDS II der Fa. STOE untersucht. Für die entsprechenden Modellsuchen und Verfeinerungen wurde das Programm SHELXTL Version 5.1 [45] eingesetzt.

4.2.2 Pulverdiffraktometrie

Im Verlauf dieser Arbeit wurde zur Phasenanalyse von $B_{48}Al_3C_2$ ein Pulverdiffraktometer der Fa. Siemens (Type: D5000) eingesetzt. Das Gerät arbeitet mit Debey-Scherrer-Geometrie in Transmission. Als Röntgenstrahlung wurde $Cu K_\alpha$ -Strahlung verwendet, die mittels eines Germaniumeinkristalls monochromatisiert wurde. Die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung wurde von einem gasgefüllten Proportionalzählrohr detektiert. Die erhaltenen Diffraktogramme wurden durch computergestützten Vergleich (Diffrac^{plus} V5.0, Bruker AXS 1990) mit Diffraktogrammen aus Datenbanken (PDF-2, JCPDS int. 1999) zur Phasenanalyse herangezogen.

4.2.3 Thermogravimetrie (TG)

Die thermogravimetrische Analyse von $B_{12}MgC_2$ (monoklin) wurde mit einer Thermowaage (L81/1550) der Fa. Linseis durchgeführt. Die Probe wurde im offenen Korundtiegel in stehender Luft untersucht. Als Referenz wurde ein leerer Korundtiegel gewählt.

4.2.4 Härtemessung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Bestimmung der Vickers-Härte eines $B_{12}MgC_2$ (monoklin)-Einkristalls erfolgte an der Technischen Universität Darmstadt (Fachbereich Material- und Geowissenschaften) mit einem automatischen Härtemessgerät (Type: M-400-G2; Fa. Leco).

4.2.5 Bestimmung der kritischen Spannung von Einkristallen

Die kritischen Spannungen von c-BN- und $B_{48}Al_3C_2$ -Einkristallen bei statischer uniaxialer äußerer Krafteinwirkung wurden mit dem DIA Test SI von der Fa. VOLLSTÄDT-DIAMANT GmbH bestimmt. Die Funktionsweise des DIA Test SI ist in Kapitel 3.8.3 ausführlich beschrieben.

4.2.6 Energiedispersive Röntgenemissionsspektroskopie (EDX)

Für die EDX-Messungen stand am Lehrstuhl für keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth ein Rasterelektronenmikroskop (Type: JSM 6400; Fa. Jeol) mit integrierter EDX-Analytik zur Verfügung. Zur Messung wurden die Einkristalle auf einem Aluminium-Probenträger mittels einer klebenden, leitfähigen Graphitfolie fixiert. Die Mikrobereichsanalyse erfolgte an glatten, nicht angeschliffenen Kristallflächen.

4.2.7 Wellenlängendispersive Röntgenemissionsspektroskopie (WDX)

Für quantitative Untersuchungen mittels WDX standen am Bayerischen Geoinstitut (BGI) der Universität Bayreuth die Mikrosonden CAMECA SX50 (Softwareupdate auf SX52) und Jeol JXA8200 zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden WDX-Messungen an Einkristallen von MgB_{12} , MgB_{17} , $B_{24}Mg_2C$, $B_{12}MgC_2$ (monoklin), $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) und $B_{50}Mg_3C_8$ durchgeführt. $B_{12}MgC_2$ (monoklin) wurde mit der Mikrosonde CAMECA SX50 gemessen, alle anderen Verbindungen mit der Mikrosonde Jeol JXA8200. In Tabelle 4.2.7.1 sind die verwendeten Analysatorkristalle und Eichsubstanzen aufgeführt. Alle Eichsubstanzen wurden von den Firmen CAMECA und Jeol kommerziell bezogen.

Tabelle 4.2.7.1: Analysatorkristalle und Eichsubstanzen, die bei den WDX-Messungen zur Anwendung kamen:

	Jeol JAX8200		CAMECA SX50	
	Analysatorkristall	Eichsubstanz	Analysatorkristall	Eichsubstanz
B	LDE2	BN	PC3	BN
C	LDE2	C	PC2	C
N	LDE2	BN	PC2	BN
O	LDE1	MgO	-	-
Mg	TAPJ	MgO	TAP	Mg
Al	-	-	TAP	Al
Cu	LIF	Cu	LIF	Cu

Für genaue Messungen wurden zuerst die jeweiligen Detektoren auf die entsprechenden Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente kalibriert. Danach wurden sechs bis neun unterschiedliche Messpunkte auf den Eichsubstanzen gemessen. Dabei wurde zuerst die Signalintensität bestimmt, danach die Untergrundintensität vor und nach dem Signal. Die Messzeit der Signalintensität betrug 20 s, die Untergrundintensitäten wurden jeweils 10 s gemessen. Auf jeder Probe wurden fünf bis 18 Messpunkte ausgewählt.

Die WDX-Ergebnisse weichen leicht von den röntgenographisch ermittelten Zusammensetzungen ab (vgl. entsprechende Kapitel). Dies kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass bei der quantitativen Analyse der leichten Elemente spezifische Probleme auftreten [118-120], wie z.B. Polarisierungseffekte, ungenau bestimmte Korrelationsmatrizen, Überlagerung von Signalen der leichten Elemente mit Signalen von Elementen höherer Ordnungszahlen und veränderte Bandenlagen und -formen bei veränderten kristallchemischen Umgebungen der leichten Elemente. Auch wurden bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen immer leicht erhöhte Kohlenstoffkonzentrationen gefunden, was u.a. vermutlich auf „gecracktes“ Vakuumöl zurückzuführen ist, das sich auf der Probenoberfläche abgelagert hat. Zur Vermeidung von Kohlenstoffabscheidungen wäre generell der Einsatz einer Anti-Kontaminationseinheit (Kühlfinger und Sauerstoff-Jet) sinnvoll gewesen. Eine systematische Optimierung der Mikrosonde für die Bestimmung der leichten Elemente war aus Mangel an Messzeit jedoch nicht möglich.

Zur Vermeidung von Artefakten bei der Messung muss die elektrische Leitfähigkeit der Probe bzw. der Matrix, in der sich die Probe befindet, gewährleistet sein. Im Verlauf dieser Arbeit wurde deutlich, dass die Art der Probenpräparation einen entscheidenden Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit bzw. auf die WDX-Ergebnisse hat. In Tabelle 4.2.7.2 ist die Leistungsfähigkeit von vier verschiedenen Präparationsverfahren gegenübergestellt. Die in dieser Arbeit vorgestellten WDX-Ergebnisse (vgl. entsprechende Kapitel) resultieren aus den Präparationsverfahren 3) und 4), wobei letzteres bei MgB_{17} angewandt wurde. Die Präparationsmethode 4) erwies sich als einzige, bei der das WDX-Ergebnis einerseits reproduzierbar und andererseits unabhängig davon war, ob am Kristallrand oder im Kristallinneren gemessen wurde. Es bleibt zu prüfen, inwieweit sich diese für MgB_{17} angewandte Präparationsmethode auf andere borreiche Boride erfolgreich übertragen lässt.

Tabelle 4.2.7.2: Beurteilung unterschiedlicher Präparationsverfahren von Magnesiumboriden und -boridcarbiden bzgl. sinnvoller und reproduzierbarer WDX-Ergebnisse:

Präparationsverfahren	Ergebnis
1) Die Probe wurde in einem zylinderförmigen Epoxyharz-Block eingebettet. Über einen Teil der Probe wurde ein Silberband geklebt, das die elektrische Leitfähigkeit sicherstellen sollte. Das Silberband reichte von einer Seite des Blocks zur anderen. Dieses Präparationsverfahren wurde bei $B_{12}MgC_2$ (monoklin) angewandt.	Weder Messungen direkt am Silberband noch im Kristallinneren ergaben sinnvolle Ergebnisse.
2) Die Probe wurde in einem zylinderförmigen Epoxyharz-Block eingebettet. Über einen Teil der Probe wurde ein Silberlack gestrichen, der die elektrische Leitfähigkeit gewährleisten sollte. Der Silberlack wurde sternförmig, bis zum Rand des Blocks aufgetragen. Dieses Präparationsverfahren wurde bei $B_{12}MgC_2$ (monoklin) angewandt.	Bei Messungen direkt am Silberlack konnten sinnvolle Ergebnisse erhalten werden. Diese waren aber nicht vollständig reproduzierbar. Messungen im Kristallinneren ergaben keine sinnvollen Resultate.
3) Die Probe wurde in einem zylinderförmigen Epoxyharz-Block eingebettet. In dem Harz wurde Kupfer, das die elektrische Leitfähigkeit sicherstellen sollte, manuell dispergiert. Gewichtsverhältnis : Kupfer : Harz: 15 : 85; Kupfer: p. A. > 230 Mesh (Fa. Merck); Dieses Präparationsverfahren wurde bei MgB_{12} , $B_{24}Mg_2C$, $B_{50}Mg_3C_8$, $B_{12}MgC_2$ (monoklin) und bei $B_{12}MgC_2$ (orthorhombisch) angewandt.	Bei Messungen an den Kristallrändern konnten sinnvolle und reproduzierbare WDX-Ergebnisse erhalten werden. Messungen im Kristallinneren ergaben keine sinnvollen Resultate.
4) Die Probe wurde in einem zylinderförmigen Epoxyharz-Block eingebettet. In dem Harz, das von der Fa. Polytec (Type: H20E) kommerziell bezogen wurde, waren Silberpartikel dispergiert, die die elektrische Leitfähigkeit gewährleisten sollten. Dieses Präparationsverfahren wurde bei MgB_{17} angewandt.	Messungen sowohl an den Kristallrändern als auch im Kristallinneren brachten sinnvolle und reproduzierbare Ergebnisse.

4.2.8 Bildanalytik

Die in dieser Arbeit vorgestellten Einkristallbilder wurden am Lehrstuhl für Kunststofftechnik der Universität Erlangen mit einer Digitalkamera (Type: Progress C14; Fa. Jenoptik) bei 40-facher Vergrößerung (Makroskoptype: M400; Fa. Wild) unter Schrägbeleuchtung getätigt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Hauptziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer borreicher Boride und Boridcarbide des Magnesiums. Durch die Anwendung der Hilfsmetallbadtechnik konnten Einkristalle von MgB_7 , MgB_{12} , MgB_{17} , $\text{B}_{24}\text{Mg}_2\text{C}$, $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (orthorhombisch), $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (monoklin) und $\text{B}_{50}\text{Mg}_3\text{C}_8$ erhalten und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Alle Synthesen wurden aus den Elementen durchgeführt. Bislang lagen in den Systemen Mg/B und Mg/B/C Röntgenstrukturanalysen nur für die Verbindungen MgB_2 (Einkristalldaten), MgB_4 (Einkristalldaten), MgB_7 (Pulverdaten), MgB_{20} (Pulverdaten) und MgB_2C_2 (Einkristalldaten) vor. Im Bereich der Magnesiumboridcarbide wurden mit $\text{B}_{24}\text{Mg}_2\text{C}$, $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (monoklin), $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (orthorhombisch) und $\text{B}_{50}\text{Mg}_3\text{C}_8$ erstmals Verbindungen erhalten, die als Strukturelement B_{12} -Ikosaeder aufweisen.

Entsprechend theoretischer Phasendiagramme erfordert die Synthese borreicher Boride und Boridcarbide des Magnesiums hohe Reaktionstemperaturen und niedrige Mg-Dampfdrücke.

Hohe Reaktionstemperaturen, speziell solche oberhalb des Siedepunkts von Magnesium sind in offenen Reaktionsgefäßen nicht sinnvoll zu realisieren. Daher wurden die Synthesen in geschlossenen Gefäßen aus hexagonalem Bornitrid durchgeführt. Um während der Synthesen sowohl ein Bersten der h-BN-Tiegel als auch Magnesium-Verluste durch Diffusion zu vermeiden, wurden die h-BN-Tiegel wiederum in verschließbare Tantal-Ampullen eingeführt. Die doppelte Wandung aus h-BN und Tantal wurde gewählt, da ausgeschlossen werden sollte, dass Bor mit Tantal Tantalboride bildet. Im Verlauf der Arbeit erwies sich h-BN als inertes Tiegelmaterial.

Zur Realisierung eines möglichst niedrigen Mg-Dampfdrucks innerhalb der verschlossenen Reaktionsgefäße wurden die Synthesen in Anlehnung an das Henry'sche Gesetz in Hilfsmetallschmelzen durchgeführt. Nach dem Henry'schen Gesetz ist der Dampfdruck von Magnesium als Teil eines Mehrkomponentensystems bei gleicher Temperatur und gleicher Konzentration kleiner als der, den die Einzelkomponente Magnesium besitzt. Als Hilfsmetalle kamen Kupfer und Aluminium zur Anwendung. Speziell Kupfer erwies sich als optimales Hilfsmetall, was aufgrund theoretischer Überlegungen auch weitgehend zu erwarten war.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Strukturverfeinerung von **MgB₇** erfolgte erstmals anhand von Einkristalldaten. Sie ist wesentlich zuverlässiger als die in der Literatur

bereits beschriebene Strukturverfeinerung (Pulverdaten). Die Strukturmodelle aus beiden Verfeinerungen sind identisch. Die Kristallstrukturen von MgB_7 und von Verbindungen des MgAlB_{14} -Strukturtyps sind isotyp. Strukturbestimmendes Merkmal von MgB_7 sind B_{12} -Ikosaeder, die über transständige Spitzen direkt miteinander verbunden sind. Es resultieren Ikosaederstäbe, die in einer leicht verzerrten hexagonalen Stabpackung angeordnet sind (Alternativbetrachtung: hexagonal primitive Ikosaederpackung). In einer solchen Ikosaederpackung liegen interstitielle Kanäle vor. Formal entstehen diese Kanäle aus einer Kondensation von trigonalen Ikosaederprismen. Die trigonal prismatischen Ikosaederlücken werden alternierend von Mg-Atomen und zwei einzelnen B-Atomen besetzt. Zusätzlich befinden sich Mg-Atome zwischen den Kanälen.

$\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (orthorhombisch) und MgB_7 besitzen analoge B_{12} -Ikosaedergerüste. Während jedoch die trigonal prismatischen Ikosaederlücken in MgB_7 alternierend mit Mg-Atomen und zwei B-Atomen besetzt werden, erfolgt in $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (orthorhombisch) eine abwechselnde Besetzung dieser Lücken mit Mg-Atomen und zwei C-Atomen. Ferner bleibt die in MgB_7 mit Magnesium besetzte Lage zwischen den Kanälen in $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (orthorhombisch) frei.

Die Elektronenbilanzen von MgB_7 und in $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (orthorhombisch) lassen vermuten, dass die jeweiligen Bor-Ikosaeder entsprechend ihren, aus den Regeln von Longuett-Higgins und Roberts resultierenden elektronischen Anforderungen stabilisiert werden, also formal als B_{12}^{2-} -Einheiten aufgefasst werden müssen. MgB_7 und $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (orthorhombisch) sind anschauliche Beispiele dafür, dass sich niedermolekulare Einheiten (wie in diesem Fall B-B- und C-C-Einheiten) und Metallatome bei gegebenen Bor-Ikosaedergerüsten dann relativ leicht gegeneinander substituieren lassen, wenn die Regeln von Longuett-Higgins und Roberts erfüllt werden und wenn ähnliche Atomradien vorliegen. In weiterführenden Arbeiten bleibt zu prüfen, inwiefern sich die B-B-Einheiten anderer Verbindungen vom MgAlB_{14} -Typ gegen C-C-Einheiten austauschen lassen.

MgB_{12} kristallisiert in einem neuen Strukturtyp. Die Kristallstruktur ist durch ein dreidimensionales Netzwerk aus B_{12} -Ikosaedern und B_{21} -Einheiten charakterisiert. Die Mg-Atome befinden sich in unterschiedlichen Hohlräumen dieses Netzwerks. Das Bor-Netzwerk lässt sich wie folgt beschreiben: B_{12} -Ikosaeder bilden ein planares 3.6.3.6.-Kagomé-Netz. In einer darüber und darunter liegenden Schicht befinden sich zusätzliche Ikosaeder, die über der Hälfte der von drei Ikosaedern gebildeten Dreiecksflächen des Kagomé-Netzes platziert sind. Die nächst folgenden Schichten stellen wieder 3.6.3.6.-Kagomé-Netze dar. Diese

Ikosaederanordnung generiert große Hohlräume, die als Zentren von regulären gekappten Tetraedern angesehen werden können, deren Ecken mit Ikosaedern besetzt sind. In diesen Hohlräumen befinden sich die B_{21} -Einheiten. Das B_{21} -Cluster besteht aus einem B_{12} -Ikosaeder, einem B_{11} -Fragment und einem einzelnen B-Atom. Das B_{12} -Ikosaeder ist über eine gemeinsame B-B-B-Dreiecksfläche mit dem B_{11} -Fragment verbunden. Dieses B_{21} -Cluster wurde im Bereich der Stoffklasse der borreichen Boride bislang noch nicht beobachtet.

Jemmis hat im Jahr 2001 ein einfaches Modell entwickelt, wonach zur optimalen Stabilisierung des Borskeletts komplexer polyedrischer Borane $m + n + o + p - q$ Elektronenpaare zur Verfügung stehen müssen. Dabei beschreibt „m“ die Anzahl der kondensierten Polyeder, „n“ die Anzahl der Boratome des Skeletts und „o“ die Anzahl einzelner Bor-Atome des polyedrischen Borans, die zwei Bor-Polyeder miteinander verbinden. Der Buchstabe „p“ steht für die Anzahl der zur closo-Struktur fehlenden Bor-Atome und „q“ beschreibt die Anzahl der eine B-B-B-Dreiecksfläche überkappenden Bor-Atome. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Elektronendefizit der B_{21} -Einheit in MgB_{12} basierend auf der mnopq-Regel bestimmt. Es beträgt vier Elektronen. Wird ferner berücksichtigt, dass nach den Regeln von Longuet-Higgins und Roberts das B_{12} -Ikosaeder ein Elektronendefizit von zwei Elektronen besitzt, dann benötigt das Bor-Netzwerk in MgB_{12} zur optimalen Stabilisierung 64 Elektronen pro Elementarzelle. In der Elementarzelle befinden sich 29 Mg-Atome, die 58 Elektronen liefern können, so dass offensichtlich eine gute Stabilisierung des Bor-Netzwerks erreicht wird. Dementsprechend ist auch die Zusammensetzung MgB_{12} nachvollziehbar.

MgB_{17} ist eine „Magnesium-Auffüllungsvariante“ des β -rhomboedrischen Bors. Wird ausschließlich das Bor-Polyeder-Gerüst betrachtet, so gibt es keinen Unterschied zwischen MgB_{17} und β -rhomboedrischem Bor. In beiden Verbindungen werden die Ecken und Kanten der rhomboedrischen Elementarzelle mit B_{12} -Ikosaedern besetzt. Zusätzlich befinden sich auf der dreizähligen Drehinversionsachse der rhomboedrischen Elementarzelle zwei B_{28} -Einheiten, die durch ein interstitielles B-Atom verbunden sind. Während jedoch in β -rhomboedrischem Bor fünf weitere interstitielle B-Lagen existieren, gibt es in MgB_{17} nur diese eine.

In im Rahmen dieser Arbeit nicht näher beschriebenen, weiterführenden Überlegungen [121] wurde offensichtlich, dass die Bor-Netzwerke von MgB_{12} und MgB_{17} eine gewisse

Ähnlichkeit aufweisen. In beiden Verbindungen liegen 3.6.3.6.-Kagomé-Netze aus B_{12} -Ikosaedern vor (MgB_{12} : Schichtenfolge ...ABA...; MgB_{17} : Schichtenfolge ...ABC...). In MgB_{12} befinden sich B_{21} -Einheiten und B_{12} -Ikosaeder zwischen den Schichten, in MgB_{17} hingegen B_{28} -Einheiten und B_{12} -Ikosaeder.

Im Bereich der „Auffüllungsvarianten“ des β -rhomboedrischen Bors wurde bislang von acht kristallographisch unterschiedlichen Positionen berichtet, die mit Fremdatomen besetzt sein können. In MgB_{17} besetzt Magnesium drei dieser acht Lagen, zusätzlich wurde aber erstmals die Besetzung einer weiteren Position (Mg4-Lage, Besetzungsfaktor: 6,7(7) %) beobachtet. Keine der jetzt neun Fremdatomlagen ist mit einer der interstitiellen B-Lagen des β -rhomboedrischen Bors identisch.

Die Übertragbarkeit der mnopq-Regel (vgl. oben) auf borreiche Boride wurde auch am Beispiel der B_{57} -Einheit (B_{28} -B- B_{28}) in MgB_{17} überprüft. Für die B_{57} -Einheit ergibt sich dabei ein Defizit von 5,3 Elektronen. Insgesamt benötigt das Bor-Gerüst pro rhomboedrischer Elementarzelle zur optimalen Stabilisierung 13,3 zusätzliche Elektronen. Die pro Elementarzelle vorhandenen 5,85 Mg-Atome liefern 11,7 Elektronen, so dass auch hier offensichtlich eine gute Stabilisierung des Bor-Netzwerks erreicht wird. Entsprechend ist die Zusammensetzung MgB_{17} verständlich. Vermutlich ist somit auch MgB_{17} , wie alle anderen Auffüllungsvarianten des β -rhomboedrischen Bors, ein Halbleiter.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die mnopq-Regel weiterhin am Beispiel von AlB_{17} und von γ - AlB_{12} überprüft. Dabei wurde deutlich, dass der entsprechende Aluminium-Gehalt in AlB_{17} und γ - AlB_{12} mit der mnopq-Regel korreliert. Offensichtlich stellt die ursprünglich für Borane entwickelte mnopq-Regel ein einfaches Medium dar, mit deren Hilfe sich die elektronischen Verhältnisse in borreichen Boriden mit komplexen polyedrischen Bor-Clustern richtig beschreiben lassen. Damit kann in einem gewissen Rahmen zukünftig auf aufwändige MO-Berechnungen verzichtet werden.

Die Kristallstruktur von $B_{24}Mg_2C$ leitet sich direkt vom „tetragonalen Bor (I)“ ab. Die Basisstruktur ist in beiden Fällen eine tetragonal innenzentrierte Stabpackung von B_{12} -Ikosaedern. Jeder Stab ist also von vier anderen Stäben umgeben. Die Ikosaeder benachbarter Stäbe stehen zueinander jeweils auf Lücke, wobei sie gegeneinander um einen halben Ikosaederdurchmesser verschoben sind. Zwischen den Stäben befinden sich zwei Arten von Kanälen. In der einen Hälfte der Kanäle werden alle Tetraederlücken besetzt, wobei Kohlenstoff und Magnesium alternieren. Im anderen Typ von Kanälen können

Oktaederlücken definiert werden, hierbei ist jede zweite Oktaederlücke mit Magnesium gefüllt.

Da die Oktaederlücken in Verbindungen mit dem Borgerüst des „tetragonalen Bor (I)“ relativ klein sind, resultiert eine Aufweitung des Borgerüsts im Fall der Besetzung der Oktaederlücken mit Metallatomen. Diese Aufweitung verläuft generell parallel zur vierzähligen Drehachse des Oktaeders bzw. parallel zu den B_{12} -Metall- B_{12} -Einheiten. In $B_{24}Mg_2C$ stehen die besetzten Oktaederlücken benachbarter „Oktaederkanäle“ auf Lücke, so dass eine alternierend orthogonale Anordnung der B_{12} -Mg- B_{12} -Einheiten resultiert. Dies hat wiederum zur Folge, dass es bei der Aufweitung der Ikosaederpackung keine Vorzugsrichtung gibt. Entsprechend ist die tetragonale Symmetrie von $B_{24}Mg_2C$ verständlich. Diese Beobachtungen stützen auch die von unserer Arbeitsgruppe im Jahre 1998 vorgeschlagene Kristallstruktur von $B_{48}Al_3C_2$ (Tieftemperaturmodifikation). Der grundsätzliche Unterschied zwischen $B_{24}Mg_2C$ und $B_{48}Al_3C_2$ besteht nur darin, dass die Oktaederpositionen in $B_{48}Al_3C_2$ in der Art mit Aluminium besetzt werden, dass die B_{12} -Al- B_{12} -Einheiten alle parallel zueinander angeordnet sind, so dass eine Aufweitung der Ikosaederpackung in eine spezielle Richtung erfolgt. Entsprechend ist hier ein Abbau von der tetragonalen zur orthorhombischen Symmetrie zu beobachten. Insgesamt stellen $B_{24}Mg_2C$ und $B_{48}Al_3C_2$ Modellverbindungen dar, mit Hilfe derer grundlegende kristallographische Fragestellungen im Bereich der Substanzklasse der Auffüllungsvarianten des „tetragonalen Bors (I)“ geklärt werden konnten. Ferner ist $B_{24}Mg_2C$ die erste stöchiometrische Verbindung im Bereich der Auffüllungsvarianten des „tetragonalen Bors (I)“.

Das strukturbestimmende Merkmal von **$B_{12}MgC_2$ (monoklin)** sind B_{12} -Ikosaeder, die im Sinne einer verzerrten kubisch dichtesten Packung angeordnet sind. Der Hauptgrund für die Abweichung von der kubischen Metrik ist in der Tatsache zu suchen, dass die Ikosaeder entlang der Richtung (101) kantenverknüpft sind ($\beta = 105,29(2)^\circ$ statt 90°). Unter zwei kantenverknüpften Ikosaedern werden solche verstanden, die über zwei kovalente exohedrale 2e2c B-B-Bindungen verbunden sind, die parallel zueinander und parallel zu einer der zweizähligen Ikosaederachsen verlaufen. Außer in $B_{12}MgC_2$ (monoklin) wurden kantenverknüpfte Ikosaeder bislang nur in $B_{50}Mg_3C_8$ (vgl. unten) und in $YB_{41}Si_{1,2}$ beobachtet. In $B_{12}MgC_2$ (monoklin) beträgt der Abstand zwischen den Ikosaederzentren zweier benachbarter kantenverknüpfter Ikosaeder nur $4,425 \text{ \AA}$. Dies ist der kürzeste bisher beobachtete Abstand dieser Art. In $B_{12}MgC_2$ (monoklin) sind die Oktaederlücken der

verzerrten kubisch dichtesten Ikosaederpackung mit Mg-Atomen besetzt, die Tetraederlücken mit Kohlenstoff. Innerhalb einer Oktaederlücke ist das Mg-Atom über zwei Splitlagen fehlgeordnet.

$B_{12}MgC_2$ (monoklin) ist an Luft bis etwa 600 °C beständig, die Vickers-Härte liegt im Mittel bei 29,9 GPa. Diese Materialkennwerte sind charakteristisch für borreiche Boride und liegen beispielsweise auch im Bereich derer von Borcarbid.

In $B_{50}Mg_3C_8$ liegen B_{12} -Ikosaeder vor, die in hexagonalen Schichten angeordnet sind. Die Schichten sind nach der Folge ...AABBCC... in Richtung der z-Achse gestapelt. Zwischen den Schichten ungleicher Orientierung befinden sich lineare C-B-C-Einheiten in Oktaederlücken. Zwischen den deckungsgleich angeordneten Schichten werden die trigonal prismatischen Lücken mit C_2 -Einheiten besetzt. Der C-C-Abstand innerhalb der C_2 -Einheiten beträgt 1,385(5) Å. Da diese C-Atome zusätzlich nur zwei weitere Bindungen zu benachbarten Ikosaedern ausbilden und die Bindungswinkel dicht bei 120 ° liegen, ist anzunehmen, dass das C-Atom sp^2 -hybridisiert ist. Die Mg-Atome befinden sich zwischen den deckungsgleichen Schichten auf „zwei“ partiell besetzten Lagen. Die Mg2-Lage ist jedoch ein Artefakt der anisotropen Elektronendichteverteilung der Mg1-Lage. Bezüglich der Mg-Atome liegt eine modulierte Struktur vor. Außer über die C_2 -Einheiten erfolgt die Verbindung der deckungsgleich gestapelten Schichten auch über kantenverknüpfte Ikosaeder.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen im Bereich der Magnesiumboride und -boridcarbide lag zwar auf der Röntgenstrukturanalyse, von besonderer Wichtigkeit waren aber auch zuverlässige quantitative Analysen mit Hilfe von **WDX**. Im Verlauf der Arbeit zeigte sich, dass das Einkristall-Präparationsverfahren von entscheidender Bedeutung für reproduzierbare und sinnvolle WDX-Ergebnisse ist. Am Beispiel von MgB_{17} konnte gezeigt werden, dass sich als Proben-Matrixmaterial (Einbettmaterial) kommerziell erhältliches Epoxyharz (Type: H20E; Fa. Polytec), in dem Silber dispergiert ist, sehr gut eignet. In weiterführenden Arbeiten ist zu prüfen, inwieweit sich dieses Präparationsverfahren auf andere borreiche Boride übertragen lässt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten borreichen Boride und Boridcarbide des Magnesiums stellen eine nicht unerhebliche Ergänzung der bisher in den Systemen Mg/B und Mg/B/C bekannten Verbindungen dar. Natürlich ist in weiterführenden Arbeiten zu prüfen, ob diese neuen Substanzen interessante Materialeigenschaften besitzen.

Von größerer Bedeutung ist aber, dass eine **präparative Methode** entwickelt wurde, mit deren Hilfe der einfache Zugang zu neuartigen Boriden der niedrig siedenden, reaktiven Metalle möglich erscheint. So basierten beispielsweise die erst kürzlich in unserer Arbeitsgruppe durchgeführten Synthesen von LiB_{10} , $\text{Li}_{3-x}\text{B}_{14}$, $\text{B}_{12}\text{Li}_2\text{C}_2$ und $\text{B}_{13}\text{LiC}_2$ auf dieser Methode.

Ein weiterer Themenbereich in dieser Arbeit war die Bestimmung der **mittleren kritischen Spannung (Bruchspannung)** von Einkristallen von c-BN und dem borreichen Borid $\text{B}_{48}\text{Al}_3\text{C}_2$ bei statischer uniaxialer äußerer Krafteinwirkung. Dafür wurde von der Fa. Vollstädt-Diamant GmbH die entsprechende Analytik zur Verfügung gestellt. c-BN wurde kommerziell von der Fa. element six bezogen, $\text{B}_{48}\text{Al}_3\text{C}_2$ wurde für diesen Zweck synthetisiert.

Die Bruchspannung eines Einkristalls bei statischer uniaxialer äußerer Krafteinwirkung ist eine Funktion der Kristallgröße und -form, der Härte (bzw. der Kristallstruktur), der kristallographischen Orientierung zur uniaxialen äußeren Kraft und der Art und Anzahl von Kristalldefekten, speziell von Versetzungen. Ziel war es nun, die Mittelwerte der kritischen Spannungen von c-BN und $\text{B}_{48}\text{Al}_3\text{C}_2$ sinnvoll in Relation zueinander zu setzen bzw. nur als Funktion der entsprechenden Kristallstrukturen und -defekte zu begreifen. Dazu wurde der Einfluss der Kristallgröße und -form auf die kritische Spannung über verschiedene Verfahrensschritte normiert. Die Ergebnisse zeigen, dass der Mittelwert der kritischen Spannung von c-BN um den Faktor 1,88 größer ist als der von $\text{B}_{48}\text{Al}_3\text{C}_2$. Leider ließ sich dieser Faktor im Rahmen der Arbeit nicht unmittelbar mit speziellen Anwendungseigenschaften von c-BN und $\text{B}_{48}\text{Al}_3\text{C}_2$ in Verbindung bringen.

Von besonderem anwendungstechnischen Interesse ist die Bestimmung kritischer Spannungen von Korunden, die in der Schleifmittelindustrie eingesetzt werden. Basierend auf der für c-BN und $\text{B}_{48}\text{Al}_3\text{C}_2$ erarbeiteten Methode wurden diesbezüglich umfangreiche Untersuchungen bei der Fa. DRONCO AG durchgeführt. Dabei ließen sich erstaunlich präzise Korrelationen zwischen den Bruchfestigkeiten und den Schleifeigenschaften der entsprechenden Korunde herstellen. Mittlerweile werden die Bruchfestigkeiten bei DRONCO standardmäßig geprüft, sowohl im Rahmen von Wareneingangskontrollen als auch im Bereich von Korund-Weiterentwicklungen. Auch wurde das von DRONCO erarbeitete Verfahren zur Bestimmung von Korund-Bruchfestigkeiten von der Fa. Treibacher Schleifmittel AG, einem der führenden Hersteller von Schleifkorunden, adaptiert. Grundsätzlich ist diese Art der Bestimmung von Bruchfestigkeiten wesentlich präziser als

bisher bekannte Verfahren (z. B. Kugelmühlenverfahren), da der Einfluss des Kornhabitus auf die Bruchfestigkeit besonders gut normiert werden kann. Derzeit zeichnet sich ein Wettlauf zwischen verschiedenen Korundproduzenten (3M, Treibacher, Saint Gobain) im Hinblick auf die Synthese von Korunden mit besonders hohen Festigkeiten ab. Dabei steht auch im Vordergrund, Diamant als teureres Schleifmittel abzulösen. Es bleibt abzuwarten, welchen Stellenwert das hier beschriebene Verfahren zur Bestimmung von Bruchfestigkeiten in diesem Rahmen einnehmen wird.

6 Summary and Outlook

The main target of this work was to synthesise single crystals of new borides and boridescarbides of magnesium by the use of the auxiliary bath technique. In this respect single crystals of MgB_7 , MgB_{12} , MgB_{17} , $\text{B}_{24}\text{Mg}_2\text{C}$, $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (monoclinic), $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (orthorhombic) and $\text{B}_{50}\text{Mg}_3\text{C}_8$ were yielded and its compositions confirmed by single crystal x-ray diffraction methods. All syntheses were carried out of the elements. In the systems Mg/B and Mg/B/C only MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 , MgB_{20} and MgB_2C_2 were characterised by means of x-ray crystal structure analysis up to now (MgB_2 , MgB_4 , MgB_2C_2 : single crystal data; MgB_7 , MgB_{20} : powder data). The hitherto unknown compounds $\text{B}_{24}\text{Mg}_2\text{C}$, $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (monoclinic), $\text{B}_{12}\text{MgC}_2$ (orthorhombic) and $\text{B}_{50}\text{Mg}_3\text{C}_8$ are the first boridescarbides of magnesium showing B_{12} -icosahedra.

According to theoretical pressure-composition phase diagrams single crystals of boron rich borides and boridescarbides of magnesium are thermodynamically stable only under fairly low Mg partial pressure. In addition theoretical temperature-composition phase diagrams display, that single crystal growth is enhanced at high temperatures.

Due to the high volatility of magnesium at elevated temperatures all syntheses were carried out in closed crucibles of h-BN. In order to avoid the h-BN crucibles to become bursted during syntheses as well as to slowly lose magnesium by diffusion, they were again be enclosed in Ta-ampoules. The twofold wall of h-BN and Ta has been used to prevent boron to react with tantalum. During the course of this work h-BN turned out to be inert with regard to the educts.

Following Henry's law the Mg partial pressure within the h-BN crucible is low at the time when an additional auxiliary metal is present. In this respect copper and aluminium were applied. Especially copper turned out to be an excellent auxiliary metal, what has yet been expected taking everything into account.

MgB₇ has already been described earlier. The crystal structure was determined by powder data. In this work a structure solution has been conducted on single crystals for the first time. Both refinements led to the same crystal structure, however with the „single-crystal-refinement“ being more reliable.

The crystal structures of MgB_7 and of the compounds belonging to the MgAlB_{14} -typ are isotypic. The structure of MgB_7 is based on a distorted hexagonal arrangement of rods of

B₁₂-icosahedra, with the icosahedra being connected apexwise within the rods (alternative view: simple hexagonal arrangement of icosahedra). This kind of arrangement generates trigonal prismatic voids, which are alternately occupied by Magnesium and two boron atoms. In addition Mg is located at the centre of gravity of a rectangle, which is common to two prisms.

The B₁₂-icosahedra-frameworks of MgB₇ and **B₁₂MgC₂ (orthorhombic)** are identical. However in B₁₂MgC₂ (orthorhombic) the trigonal prismatic icosahedra-voids are alternately occupied by magnesium and two carbon atoms. Furthermore there is no additional Mg-position, as it is observed in MgB₇.

The electronic situations in MgB₇ and in B₁₂MgC₂ (orthorhombic) forebode the icosahedra to be stabilised according to the rules of Longuet-Higgins and Roberts. Then the B₁₂-icosahedra need to be understood as B₁₂²⁻-units.

MgB₇ und B₁₂MgC₂ (orthorhombic) demonstrate descriptive, that low molecular units (in this respect B-B- and C-C-units) and metal atoms can be rather easily substituted against each other if the rules of Longuet-Higgins and Roberts are fulfilled and if the atomic radii are quite similar. In continuative research it remains to verify, whether the B-B-units of the MgAlB₁₄-typ of compounds can be replaced by C-C-units.

MgB₁₂ crystallises in a new type of structure, which can be described as follows: Three crystallographically different B₁₂-icosahedra form a planar 6.3.6.3.-Kagomè net. One half of the triangles of the Kagomè net are capped by a fourth icosahedron on both sides, connecting the Kagomè layers. This kind of icosahedra-arrangement generates big voids, which can be understood as centres of regular capped tetrahedra. These voids are filled by B₂₁-units. The B₂₁-unit is built up of two condensed icosahedra (common B-B-B-triangle), with one missing apex and an additional single boron atom. This kind of B₂₁-unit has not yet been observed in boron rich borides.

Only recently Jemmis developed a model in order to qualify the electronic situation in complex B-polyhedra. According to this model the number of bonding MOs in a closo-, nido- or arachno-cluster is given by the expression $m + n + o + p - q$, with m standing for the number of condensed polyhedra, n for the number of skeletal atoms, o for the number of single boron atoms bonded to the cluster, p for the number of atoms missing with respect to a closo cluster and q for the number of boron atoms capping a B-B-B-triangle of the cluster. In the course of this work the mnopq-model has been applied to the B₂₁-unit. It turned out, that

the B_{21} -unit is deficient by four electrons. In further consideration of the electron deficiency of the B_{12} -units the boron framework of MgB_{12} requires 64 additional electrons per unit cell to be optimally stabilised. As the unit cell of MgB_{12} also contains 29 Mg-atoms, which can deliver 58 electrons to the boron framework the composition MgB_{12} is approximately in line with theoretical considerations.

MgB_{17} is a partially filled variant of β -rhombohedral boron. Regarding the boron-polyhedra-framework there is no difference between MgB_{17} and β -rhombohedral boron. The framework can be described as follows: B_{12} -icosahedra occupy the corners and edges of the rhombohedral unit cell. Furthermore two B_{28} -units are located onto the threefold inversion axis of rotation and are bonded to each other by an interstitial boron atom. Whereas however this is the only interstitial B-atom in MgB_{17} , five other interstitial B-atoms are to be found in β -rhombohedral boron.

In continuative thoughts which will be mentioned elsewhere [121] it became obvious, that the boron-networks of MgB_{12} and MgB_{17} are to some extent similar. In both compounds 6.3.6.3.-Kagomè nets of icosahedra are to be found (MgB_{12} : sequence ...ABA...; MgB_{17} : sequence ...ABC...). Different from MgB_{12} in MgB_{17} not B_{21} -units and B_{12} -icosahedra but B_{28} -units and B_{12} -icosahedra are located between the nets.

Up to now in the range of the filled variants of β -rhombohedral boron it has been given account of eight positions within the rhombohedral unit cell which can be occupied by foreign atoms. Besides three of these eight sites, magnesium engages a further position (Mg4-position, occupation factor: 6,7(7) %) in MgB_{17} . Consequently this site has never been occupied before. None of by now nine possible positions of foreign atoms are identical with one of the six interstitial B-sites of β -rhombohedral boron.

According to the mnopq-concept the B_{57} -unit (B_{28} -B- B_{28}) is deficient by 5.3 electrons. In further consideration of the electron deficiency of the B_{12} -units the boron framework of MgB_{17} requires 13.3 additional electrons per rhombohedral unit cell to be optimally stabilised. As the unit cell also contains 5.85 Mg-atoms, being able to yield 11.7 electrons to the boron framework the composition MgB_{17} is approximately in line with theoretical thoughts.

In the course of this work the mnopq-rule has also been checked considering AlB_{17} and γ - AlB_{12} as examples. It turned out, that the respective aluminium-content is very well in line with the mnopq-concept. Apparently this rule is not only applicable onto boranes but also

onto boron rich borides. For this reason it can be renounced of complex MO-calculations to some extend in the future.

The crystal structure of **B₂₄Mg₂C** is closely related to „tetragonal boron (I)“. B₁₂-icosahedra form a tetragonal body centred rod packing. Consequently ever rod is surrounded by four further rods, whereas the icosahedra of adjacent rods are displaced against each other by half of the diameter of an icosahedron. Between the rods two different types of canals are to be found. In one half of the canals all tetrahedral voids are alternately occupied by magnesium and carbon, whereas the octahedral vacancies are left free. In the other half of the canals magnesium engages every second octahedral void, whilst no tetrahedral vacancies are occupied.

In compounds of the „tetragonal boron (I)“-type the octahedral voids are generally rather small. In case that these voids are occupied by metal atoms one will find an expansion of the boron-framework. In principle, this expansion proceeds parallel to the fourfold axis of rotation of the octahedron, repectively parallel to the B₁₂-metal-B₁₂-unit. As in B₂₄Mg₂C the B₁₂-metal-B₁₂-units are orientated perpendicular to each other no direction of excellence regarding the expansion of the boron-framework is being observed. Consequently the tetragonal symmetry of B₂₄Mg₂C is traceable. These observations also support the model of the crystal structure of B₄₈Al₃C₂ (low temperature modification), which has been suggested by our group in 1998. There is only one fundamental difference between the crystal structures of B₂₄Mg₂C and B₄₈Al₃C₂, which is that in B₄₈Al₃C₂ the occupation pattern of the octahedral sites is different. The result is, that the B₁₂-Al-B₁₂-units are aligned parallel to each other. Accordingly the orthorhombic symmetry of B₄₈Al₃C₂ is understandable. Altogether B₂₄Mg₂C and B₄₈Al₃C₂ display model compounds, with whose help basic cristallographic questions regarding the filled variants of „tetragonal boron (I)“ could be solved. Furthermore B₂₄Mg₂C is the first stoichiometric compound in the range of the filled variants of „tetragonal boron (I)“.

Die crystal structure of **B₁₂MgC₂ (monoclinic)** is dominated by B₁₂-icosahedra, which are arranged in a distorted cubic closest packing. Thereby the tetrahedral voids are filled by carbon and the octahedral vacancies by magnesium, whereas the magesium-site is splited. The deviation from the ideal cubic symmetry is due to the fact, that one can find the icosahedra to be connected by common vertices along the (101) direction ($\beta = 105.29(2)^\circ$ instead of 90°). In generall, two icosahedra being verticewise joined have two common exohedral 2e2c B-B-

bonds, which are aligned parallel to each other and also to one of the twofold axes of the icosahedra. Besides in $B_{12}MgC_2$ (monoclinic) this kind of connection of icosahedra has only been observed in $B_{50}Mg_3C_8$ (see below) and in $YB_{41}Si_{1.2}$ so far. In $B_{12}MgC_2$ (monoclinic) one can find a distance of only 4.425 Å between the centres of neighbouring, verticewise connected icosahedra, which is the shortest distance of this kind ever noticed.

$B_{12}MgC_2$ (monoclinic) is stable in air up to a temperature of 565 °C, its medium Vickers-hardness is 29.9 GPa. These material properties are characteristic with regard to boron rich borides and also in the range of the readings of boron carbide.

In $B_{50}Mg_3C_8$ B_{12} -icosahedra are to be found, which form hexagonal layers. These layers show the sequence ...AABBCC... along the z-direction. Between the layers of unequal orientation linear C-B-C-units are located in octahedral voids, between congruent layers C-C-units fill the trigonal prismatic vacancies. Within the C-C-unit the distance between the C-atoms is only 1.385(5) Å. As these C-atoms only form two further bonds to two adjacent icosahedra and the bonding angles are close to 120 °, the C-atoms are supposed to be sp^2 -hybridized. The Mg-atoms are located on „two“ different sites between the layers of equal orientation. However the Mg2-position is obviously an artefact of the anisotropic electron density distribution of Mg1. With regard to the Mg-atoms one can find a modulated structure. Except by C-C-units, the congruently stacked layers are also connected to each others by verticewise joined icosahedra.

Although main emphasis was put on the x-ray diffraction analysis of the newly synthesised magnesiumborides and -boridescarbides, it was also fundamental to get reliable **WDX**-results. In the course of this work it became clear, that the way of preparation of the single crystals for WDX-measurements is of great influence with regard to repeatable and reasonable data. Considering MgB_{17} as example it has been shown, that the embedding of the single crystals into a certain kind of commercially available epoxy-resin (type: H20E; producer: Polytec) is obviously the method of choice. The electrical conductivity of this resin is guaranteed by dispersed silver particles. In continuative research it remains to verify, if this method of preparation is also applicable for other boron rich borides.

The borides and boridescarbides of magnesium being introduced for the first time in this work demonstrate a non-negligible amendment of the already known compounds in the systems Mg/B and Mg/B/C. Certainly all the new substances should be checked with regard to their material properties. However of major importance is the fact, that a **method of synthesis** has

been established, with its help it should be possible to approach new metal borides with the respective metals being very reactive and showing low boiling points. Accordingly we already got new borides and boridescarbides of lithium (LiB_{10} , $\text{Li}_{3-x}\text{B}_{14}$, $\text{B}_{12}\text{Li}_2\text{C}_2$, $\text{B}_{13}\text{LiC}_2$) only recently.

A further subject area of this work was to determine the **mean critical stress (breakage stress)** of single crystals of c-BN and $\text{B}_{48}\text{Al}_3\text{C}_2$ by applying a static uniaxial force on each of them. The respective analytical method has been developed by the company Vollstädt-Diamant GmbH. Cubic boron nitride being put to the test was commercially obtained from element six, $\text{B}_{48}\text{Al}_3\text{C}_2$ was ad hoc synthesised.

The breakage stress of a single crystal under static uniaxial force is a function of its size, shape, hardness (respectively crystal structure), orientation with regard to the normal force component and its types and number of crystal defects, in particular of dislocations. It was now the aim to reasonably correlate the mean critical stress of c-BN and of $\text{B}_{48}\text{Al}_3\text{C}_2$, respectively to understand the critical stress only as function of the individual crystal structures and dislocations. For this purpose the influence of size and shape of the single crystals onto the critical stress was normalised by certain procedures. The results show, that the mean critical stress of c-BN is higher by the factor 1.88 than that one of $\text{B}_{48}\text{Al}_3\text{C}_2$. Unfortunately in the context of this work it was not possible to correlate these readings with certain properties in terms of application.

It is of notable interest to determine the critical stresses of corundums, which are used in the field of the grinding industry. In the course of this work this has been done on a couple of corundums being processed at DRONCO AG. The method used thereby was identical with that one for c-BN and $\text{B}_{48}\text{Al}_3\text{C}_2$. It turned out, that there is a very good correlation between the mean critical stress of the respective corundum and its performance in grinding wheels. Meanwhile the critical stresses of diverse corundums are checked by default at DRONCO, in the field of quality assurance as well as in the area of research and development. Also Treibacher Schleifmittel AG, one of the leading manufacturer of corundums for the grinding industry has already taken over this method. Basically the major advantage to determine the critical breakage stress of abrasives in the way described in this work, is that the influence of the grain habit onto the result can be very well normalised, better than with other procedures (e. g. ball milling). Currently several companies (3M, Treibacher, Saint Gobain) are seeking for corundums with extraordinary high breakage stress in order to replace diamond as very expensive abrasive. In this context the work in hand could turn out to be rather helpful.

7 Literaturverzeichnis

- [1] D. M. Teter, *MRS BULLETIN* **1998**, 23, 22-27.
- [2] R. Riedel, *Handbook of Ceramic Hard Materials*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2000**, S. 855.
- [3] Metallwerk Plansee AG., OE-Pat. 285966, **1968**.
- [4] Metallwerk Plansee AG., OE-Pat. 285185, **1968**.
- [5] H. Lutz et al., *J. Less-Common Met.* **1968**, 16, 249-264.
- [6] F. Benesovsky, A. Köppe, *Planseeber. Pulvermet.* **1970**, 18, 84-90.
- [7] M. S. Makunin et al., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal* **1972**, 5, 123-128.
- [8] V. I. Charitonov et al., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal* **1972**, 5, 133-137.
- [9] C. P. Sullivan, *Trans. Quart. Amer. Soc. Metals* **1965**, 58, 702-705.
- [10] G. F. Melloy et al., *Met. Trans.* **1973**, 2279-2289.
- [11] H. Kunst, O. Schaaber, *Härterei-Tech. Mitt.* **1967**, 22, 275-292.
- [12] D. Schlain et al., *J. Electrochem. Soc.* **1969**, 116, 1227-1228.
- [13] L. Lecrivain, G. Provost, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **1968**, 45, 347-351.
- [14] F. Haessner, *J. Nucl. Mater.* **1967**, 21, 121-148.
- [15] P. Hoch, J. Hoffmann, *Hutn. Listy* **1968**, 23, 848-859.
- [16] C. Wood, *Rep. Prog. Phys.* **1988**, 51, 459.
- [17] P. Villars, L. D. Calvet, *Perason's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2. Aufl., The Materials Information Society, Materials Park, Ohio, **1985**.
- [18] K. Wade, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, 8, 563.
- [19] K. Wade, *New Scien.* **1974**, 62, 615.
- [20] H. C. Longuett-Higgins, M. d. V. Roberts, *Proc. Roy. Soc. A* **1955**, 230, 110-119.
- [21] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, Fachbuchverlag, Leipzig-Köln, **1995**, S. 629.
- [22] H. Vollstaedt, E. List, H. Recht, *Diabond 2*, Nürnberg, **1999**.
- [23] Z.-K Liu, D. G. Schlom, Q. Li, X. X. Xi, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78(23), 3678-3680.
- [24] F. D. Meyer, *Dissertation*, Universität Freiburg, **1998**.
- [25] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1986**, S. 174.
- [26] D. Souptel, G. Behr, W. Löser, W. Kopylov, M. Zinkevich, *J. Alloys Comp.* **2003**, 349(1-2), 193-200.
- [27] P. Lebeau, J. Eiguras, *C. R. Acad. Sci.* **1898**, 127, 393.
- [28] T. B. Massalski (ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, **1986**.
- [29] J. L. Hoard, R. E. Hughes, (Hrsg.: E. L. Muetterties), *The Chemistry of Boron and its Compounds*, John Wiley-Verlag, New York, **1967**, S. 25.

- [30] <http://de.wikipedia.org/wiki/Magnesium>
- [31] <http://de.wikipedia.org/wiki/Kupfer>
- [32] G. A. Slack, C. I. Hejna, M. Garbaskas, J. S. Kasper, *J. Solid State Chem.* **1988**, 76, 52-63.
- [33] K. Schubert, K. Anderko, *Z. Metallkde.* **1951**, 42(11), 321-325.
- [34] T. Ohba, Y. Kitano, Y. Komura, *Acta Cryst.* **1984**, C40, 1-5.
- [35] S. Lee, H. mori, T. Masui, Y. Elisev, A. Yamamoto, S. Tajima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2001**, 70(8), 2255-2258.
- [36] R. Naslain, A. Guette, M. Barret, *J. Solid State Chem.* **1973**, 8, 68-85.
- [37] A. Guette, M. Barret, R. Naslain, P. Hagemmuller, L.-E. Tergenius, T. Lundström, *J. Less.-Common Met.* **1981**, 82, 325-334.
- [38] S. Brutti, M. Colapietro, G. Balducci, L. Barba, P. Manfrinetti and A. Palenzona, *Intermetallics* **2002**, 10(8), 811-817.
- [39] T. Wenzel, K. G. Nickel, J. Glaser, H.-J. Meyer, D. Eyidi, O. Eibl, *Phys. Stat. Sol. (a)* **2003**, 198(2), 374-386.
- [40] L. Ya. Markovskii, Yu. D. Kondrashev, G. V. Kaputovskaya, *J. Gen. Chem.* **1955**, 25, 409-416.
- [41] P. Duhart, *Ann. Chim.* **1962**, 7, 339-365.
- [42] M. M. Bindal, S. K. Singhal, B.P. Singh, R.K. Nayar, R. Chopra, A. Dhar, *J. Gryst. Growth* **1991**, 112, 386- 401.
- [43] T. L. Aselage, S. B. Van Deusen, B. Morosin, *J. Less-Common Met.* **1990**, 166, 29-44.
- [44] M. Wörle, R. Nesper, *J. Alloys Comp.* **1994**, 216, 75-83.
- [45] G. M. Sheldrick, *SHELXL-98*, Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen, **1997**.
- [46] K. Brandenburg, *Diamond 2.1*, Institut für Anorganische Chemie, Universität Bonn, **1998**.
- [47] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie 101. Auflage*, de Gruyter Verlag, Berlin, New York, **1995**, Anhang V.
- [48] I. Higashi, T. Ito, *J. Less-Common Met.* **1983**, 92, 239-246.
- [49] I. Higashi, *Less-Common Met.* **1981**, 82, 317-323.
- [50] Y. B. Kuz'ma, V. N. Gurin, M. M. Korsukova, N. F. Chaban, S. I. Chikhrii, *Inorg. Mater.* **1988**, 24, 1705-1707.
- [51] M. M. Korsukova, T. Lundström, L.-E. Tergenius, *J. Alloys Comp.* **1992**, 187, 39-48.
- [52] M. M. Korsukova, V. N. Gurin, *J. Alloys Comp.* **1993**, 190, 185-187.
- [53] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie 101. Auflage*, de Gruyter Verlag, Berlin, New York, **1995**, S. 1838-1841.
- [54] M. M. Korsukova, persönliche Mitteilung.

- [55] M. O. Keefte, S. Andersson, *Acta Cryst.* **1977**, A33, 914-923.
- [56] R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5507.
- [57] I. Higashi, *J. Solid State Chem.* **1983**, 47, 333-349.
- [58] Landolt-Börnstein, *Semiconductors*, Vols III17/22 and 24, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2000**.
- [59] C. P. Talley, S. La Place, B. Post, *Acta Crystallogr.* **1960**, 13, 271.
- [60] C. Prasang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41(9), 1526-1529.
- [61] E. D. Jemmis, M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4313-4323.
- [62] M. Trömel, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55b, 243-247.
- [63] H. Hillebrecht, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [64] J. L. Hoard, D. B. Sullenger, C. H. L. Kennard, R. E. Hughes, *J. Solid State Chem.* **1970**, 1, 268-277.
- [65] G. A. Slack, C. I. Hejna, M. F. Garbaskas, J. S. Kasper, *J. Solid State Chem.* **1988**, 76, 52-63.
- [66] B. Callmer, *Acta Cryst.* **1977**, B33, 1951-1954.
- [67] R. Schmechel, *Dissertation*, Universität Duisburg, **1999**.
- [68] T. Lundström, *AIP Conf. Proc.* **1986**, 140, 19-30.
- [69] K. Soga, A. Oguri, S. Araake, K. Kimura, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 498-506.
- [70] T. Lundström, L.-E. Tergenius, I. Higashi, *Z. Kristallogr.* **1984**, 167, 235-246.
- [71] T. Lundström, L.-E. Tergenius, *Less-Common Met.* **1981**, 82, 341-348.
- [72] M. Vlasse, J. C. Viala, *J. Solid State Chem.* **1981**, 37, 181-188.
- [73] K. Soga, A. Oguri, S. Araake, M. Terauchi, A. Fujiwara, K. Kimura, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 498-506.
- [74] R. J. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397.
- [75] E. D. Jemmis, M. Balakrishnarajan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4324-4330.
- [76] J. L. Hoard, S. Geller, R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 1892-1893.
- [77] J. L. Hoard, R. E. Hughes, D. E. Sands, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 4507.
- [78] M. O'Keefe, N. E. Brese, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3226-3229.
- [79] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 1010-1026.
- [80] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, VCH-Verlag, Weinheim, **1964**, S. 227.
- [81] <http://www.lmcp.jussieu.fr/sincris/logiciel/s-z.html>
- [82] A. W. Laubengayer, D. T. Hurd, A. E. Newkirk, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 1924.

- [83] K. Ploog, H. Schmidt, E. Amberger, G. Will, K. H. Kossobutzki, *J. Less-Common Met.* **1972**, 29, 161.
- [84] G. Will, K. H. Kossobutzki, *J. Less-Common Met.* **1976**, 47, 33-38.
- [85] E. Amberger, K. Ploog, *J. Less-Common Met.* **1971**, 23, 21-31.
- [86] K. Ploog, E. Amberger, *J. Less-Common Met.* **1971**, 23, 33-42.
- [87] H. Hillebrecht, *Habilitationsschrift*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **1997**.
- [88] I. Higashi, Y. Takahashi, *J. Less-Common Met.* **1985**, 108, 177-188.
- [89] L. K. Lamikhov, V. A. Neronov, V. N. Rechkin, T. I. Samsonova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1969**, 5, 1214-1217; *Inorg. Mater.* **1969**, 5, 1034-1036.
- [90] K. Krogmann, H. J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 392, 197-208.
- [91] E. Amberger, H. P. Gerster, *Acta Cryst.* **1980**, B36, 672-675.
- [92] B. F. Decker, J. S. Kasper, *Acta Cryst.* **1960**, 13, 1030.
- [93] E. Amberger, K. Polborn, *Acta Cryst.* **1975**, B31, 949-953.
- [94] H. J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, 306, 266-272.
- [95] H. J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 89-97.
- [96] M. Picon, P. Pichat, J. Cueilleron, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1964**, 258, 5877-5882.
- [97] I. Higashi, T. Tanaka, K. Kobayashi, Y. Ishizawa, M. Takami, *J. Solid State Chem.* **1997**, 133, 11-15.
- [98] L. Smart, E. Moore, Einführung in die Festkörperchemie, Vieweg Verlag, Braunschweig-Wiesbaden, **1997**, 58-72.
- [99] A. J. Bradley, J. W. Rodgers, *Proc. Roy. Soc.* **1934**, 144A, 340.
- [100] S. J. Bull, T. F. Page, E. H. Yoffe, *Phil. Mag. Lett.* **1989**, 59(6), 281-288.
- [101] FEPA-Standard 42-D-1984 R 1993, *Verband Deutscher Schleifmittelwerke*, **1993**.
- [102] V. N. Gurin, L. I. Derkachenko, *Prog. Crystal Growth and Charact.* **1993**, 27, 163-199.
- [103] A. W. Weimer, Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, Chapman & Hall, **1997**.
- [104] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie 101. Auflage*, de Gruyter Verlag, Berlin, **1995**, S. 887.
- [105] G. Will, K. H. Kossobutzki, *J. Less-Common Met.* **1976**, 47, 43-48.
- [106] G. Will, H. Kossobutzki, *J. Less-Common Met.* **1976**, 44, 87-97.
- [107] <http://www.uni-ulm.de/fkp/forschg/cbn.html>
- [108] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, Fachbuchverlag, Leipzig-Köln, **1995**, S. 177.
- [109] http://www.ceramics.uni-bremen.de/download/m_festigkeit.pdf
- [110] C. G. Hübner, *Dissertation*, Universität Halle-Wittenberg, **1998**.
- [111] http://www.techfak.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_4/backbone/r4_1_4.html

- [112] http://www.wmi.badw.de/E23/lehre/skript/FKP/FKP_Kapitel4.pdf
- [113] http://www-ra.informatik.uni-tuebingen.de/lehre/ss01/pro_wirkstoffdesign/ingste.pdf
- [114] http://www.aps.anl.gov/xfd/optics/Internal%20Only/APEC_48868_Yaming.pdf
- [115] L. Cohen, *Science* **1993**, 261, 307-308.
- [116] S. N. Dub, T. A. Prikhna, O. N. Il'nitzkaya, *Sverkhtverdye Materialy* **1986**, 6, 12-18.
- [117] Interne Daten, DRONCO AG.
- [118] G. F. Bastin, H. J. M. Heijligers, *Quantitative Electron Probe Microanalysis of Boron in Binary Borides*, Laboratory of Solid State Chemistry and Materials Science, University of Technology Eindhoven, **1986**.
- [119] G. F. Bastin, H. J. M. Heijligers, *Quantitative Electron Probe Microanalysis of Nitrogen*, Laboratory of Solid State Chemistry and Materials Science, University of Technology Eindhoven, **1988**.
- [120] G. F. Bastin, H. J. M. Heijligers, *Quantitative Electron Probe Microanalysis of Carbon in Binary Borides*, Laboratory of Solid State Chemistry and Materials Science, University of Technology Eindhoven, **1990**.
- [121] Harald Hillebrecht, unveröffentlichte Ergebnisse.

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Außerdem erkläre ich, dass ich nicht diese oder eine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden habe.

Bayreuth, den 27.09.2005

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'V. Adasch', with a stylized, flowing script.

Volker Adasch